

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS DE LA INDUSTRIA DEL
ANODIZADO DE ALUMINIO EN LA SÍNTESIS DE ZEOTIPOS TIPO
 $\text{AlPO}_4\text{-X}$ Y APLICACIÓN DE ESTOS EN LA CAPTURA DE AMONIACO

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Sistema del
Programa de Estudios de Posgrado en Química para optar por el
grado y título de Maestría Académica en Química

BÁRBARA DURÁN JIMÉNEZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2020

DEDICATORIA

A mi mamá y a mis bebés Ele y Rodri...

AGRADECIMIENTOS

A Mau, a Ele y a Rodri quienes son mi mayor motivación y la razón por la que logré concluir este trabajo.

A mi mamá y a mis hermanas por todo el apoyo que siempre me han brindado y por todo el cariño, motivación y palabras de aliento cuando más las necesitaba.

A mi directora de tesis la Dra. Grettel Valle quien siempre me brindó su apoyo y confianza, gracias profe por todo su tiempo y por ser una gran inspiración, además por sus valiosas enseñanzas a lo largo de todo este proceso.

A mis asesores el M.Sc. Alfonso Salazar y el Dr. Eduardo Libby por su colaboración y sus inestimables aportes.

Al Dr. José Ralph García quién siempre me ha brindado su confianza y colaboración.

A mis compañeros del CICANUM: Mario Cubero, Mauricio Badilla, María Herrera y Ana María Guzmán por todos sus aportes, apoyo y comprensión. A los asistentes del laboratorio de FRX: Alonso Brenes y Luis Fernando Umaña por su colaboración con los análisis.

Al Lic. Víctor Arias por ser un gran amigo, tenerme demasiada paciencia y en especial por siempre ayudarme con todas mis dudas.

Al Dr. Elian Conejo por permitirme desarrollar este trabajo en el CICANUM y brindarme su apoyo para concluir con mi proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, LANAMME, y en especial al B.Q Jorge Salazar por su colaboración con los análisis de termogravimetría.

Al Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas, CIEMIC, en especial a la M.Sc. Maribelle Vargas, por su colaboración con los análisis de microscopía electrónica.

A la Escuela de Química y en especial al Dr. Cristian Campos por proporcionar las instalaciones y recursos necesarios para completar la investigación.

Al Dr. Julio Mata Segreda por su colaboración con las determinaciones de porosidad dinámica.

Al Sistema de Estudios de Posgrado por su aporte económico indispensable para concluir con mi proyecto.

A todos ¡Muchas Gracias!

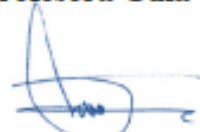
“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Química.”



Dr. Mario Cubero Campos
**Representante del Decano
Sistema de Estudios de Posgrado**



Dra. Grettel Valle Bourrouet
Profesora Guía



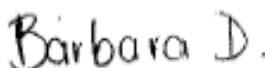
M.Sc. Alfonso Salazar Matarrita
Lector



Dr. Eduardo Libby Hernández
Lector



Dr. Max Chavarria Vargas
Director del Programa de Posgrado en Química



Bárbara Durán Jiménez
Candidata

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDOS	v
RESUMEN	ix
SUMMARY	x
LISTA DE CUADROS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE REACCIONES.....	xviii
LISTA DE ECUACIONES.....	xviii
LISTA DE ABREVIATURAS	xix
1. ANTECEDENTES	1
1.1 ZEOLITAS NATURALES	4
1.2 ZEOLITAS SINTÉTICAS	5
1.2.1 Métodos para la obtención de las zeolitas.....	7
1.2.2 Factores que inciden en el resultado de las síntesis	9
1.2.3 Técnicas empleadas para la caracterización de las zeolitas sintéticas	9
1.3 ALUMINOFOSFATOS	10
1.3.1 $\text{AlPO}_4\text{-5}$	11
1.3.2 $\text{AlPO}_4\text{-11}$	11
1.4 Metalumínofosfatos.....	12
1.5 Material de partida para la síntesis de aluminofosfatos	13
1.6 Desechos del proceso de anodizado de aluminio	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	17

2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	18
3.1	PROCESAMIENTO DEL DESECHO DE ANODIZADO DE ALUMINIO	18
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL DESECHO DE ANODIZADO DE ALUMINIO.....	20
3.3	SÍNTESIS DE LOS ZEOTIPOS TIPO $\text{AlPO}_4\text{-X}$ Y LA ZEOLITA A.....	21
3.3.1	Síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$	21
3.3.2	Síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$	22
3.3.3	Síntesis del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	22
3.3.4	Síntesis del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$	23
3.3.5	Síntesis del zeotipo $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$	24
3.3.5	Síntesis Zeolita A	25
3.4	CARACTERIZACION DE LOS ZEOTIPOS SINTETIZADOS.....	25
3.5	CAPTURA DE AMONÍACO POR PARTE DE LOS ZEOTIPOS.....	26
3.5.1	Pruebas cualitativas de captura de amoniaco	26
3.5.2	Pruebas cuantitativas de captura de amoníaco	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1	CARACTERIZACION DE LOS DESECHOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE ANODIZADO DE ALUMINIO.....	28
4.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOTIPOS TIPO $\text{AlPO}_4\text{-X}$ SINTETIZADOS Y ZEOLITA A	34
4.2.1	Síntesis y caracterización del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$	34
4.2.2	Síntesis y caracterización del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$	52
4.2.3	Síntesis y caracterización de los metaluminofosfatos $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$	58
4.2.4	Zeolita A	66
4.3	CAPTURA DE AMONÍACO	67

4.3.1 Prueba cualitativa de captura de amoníaco	67
4.3.2 Prueba cuantitativa de captura de amoníaco	71
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
REFERENCIAS	74
ANEXOS	84
ANEXO 1: Equipos y reactivos utilizados durante el proceso de investigación	85
ANEXO 2: Resultados de EDX	89
ANEXO 3: Espectros de FRX	95
ANEXO 4: Resultados de TGA	101
ANEXO 5: Resultados de BET	105
ANEXO 6: Resultados de secado dinámico	110
ANEXO 7: Resultados de captura de amoníaco	115

RESUMEN

La finalidad de este trabajo fue llevar a cabo la síntesis de zeotipos tipo $\text{AlPO}_4\text{-X}$ utilizando desechos provenientes de la industria de anodizado de aluminio (DAAI-1) en sustitución de la fuente de aluminio, estos desechos fueron aportados por la empresa Extralum S.A. A la vez se buscaba determinar la capacidad de estos productos para capturar amoníaco procedente de la descomposición de la materia verde.

Inicialmente se caracterizaron los DAAI-1 posterior a su tratamiento térmico a 7 temperaturas diferentes: T. Ambiente, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C por las técnicas de MER, DRX y TGA, a partir de estos resultados y las referencias bibliográficas se eligió el desecho a utilizar para la síntesis de los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ empleando un proceso de síntesis hidrotérmica; con una amina como agente director de la estructura y ácido fluorhídrico como regulador del pH. Adicionalmente se reprodujo la síntesis de estos zeotipos así como de Zeolita A descritas en la literatura para comparar los resultados de esta con los productos utilizando los desechos DAAI-1. Todos estos materiales fueron caracterizados por las técnicas de FRX, DRX, MEB, BET y PD. Los resultados de la difracción de rayos X, DRX, y la fluorescencia de rayos X, FRX, de los productos donde se llevó a cabo la reproducción de la síntesis muestra que se obtuvo de manera satisfactoria los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ y $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$, el producto de la síntesis del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ dio como resultado berlinita (AlPO_4). Los resultados de porosidad dinámica nos indican que en general son materiales poco porosos y con una baja afinidad por el agua, el $\text{AlPO}_4\text{-11}$ dio como resultado una fracción de secado menor debido a su tamaño de poro considerado mediano y a su mayor afinidad con el agua. Los resultados del área superficial nos indican que son materiales aptos como absorbentes con áreas superficiales de aproximadamente 200 m²/g, para la Zeolita A su área superficial es muy superior con un valor de 821,6 m²/g.

Los productos sintetizados a partir del desecho muestran que si fue posible obtener el zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en mayor proporción utilizando DAAI-1 a 700 °C que se colocó en un sistema de reflujo con alcohol isopropílico en medio básico previo a su utilización, de acuerdo a los resultados de DRX y FRX, éste presenta un área superficial de 214,0 m²/g y $x_c = 0,83$, el análisis morfológico muestra estructuras elípticas menores a los 300 µm. El $\text{AlPO}_4\text{-11}$ fue posible sintetizarlo utilizando DAAI-1 a temperatura ambiente, de acuerdo a los resultados de DRX, una porosidad dinámica de 0,62 y una estructura morfológica de pequeños cristales en forma de agujas; durante la síntesis de este zeotipo se obtiene como subproducto un material no poroso perteneciente a la familia de los aluminofosfatos conocido como berlinita.

Para los zeotipos CoAlPO_4 's a partir de la FRX se evidenció la presencia del metal de transición incorporado como parte de su composición y su estudio morfológico nos muestra para el $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ estructuras cuboides, para el $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ estructuras esféricas, la DRX indica que si se obtuvo el producto esperado para ambos casos, estos materiales presentan una fracción de secado superior a 0,80; el producto de la síntesis del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ dio como resultado berlinita.

Finalmente se probó la capacidad de captura de NH_3 de manera cualitativa y cuantitativa de por parte de los productos generados y se obtuvo que la Zeolita A posee una mayor capacidad de absorción con un valor de 242 mg NH_3 /g muestra, seguido del $\text{AlPO}_4\text{-5}$, y la berlinita con aproximadamente 30 mg NH_3 /g muestra, para el caso de los CoAlPO_4 's y el $\text{AlPO}_4\text{-11}$ demostraron no ser apropiados para la captura de amoníaco.

SUMMARY

The purpose of this work was to carry out the synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-X}$ type zeotypes using waste from the aluminum anodizing process (DAAI-1) as a substitute for the aluminum source. This waste was provided by the company Extralum S.A. At the same time, it was sought to determine the capacity of these products to capture ammonia from the decomposition of green matter.

Initially the DAAI-1 were characterized after their heat treatment at 7 different temperatures: room temperature, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C and 1100 °C by SEM-EDX, XRD and TG techniques. Based on these results the waste to be used for the synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ and $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ zeotypes was chosen using a hydrothermal synthesis process; with an amine as the structure directing agent and hydrofluoric acid as the pH regulator.

In addition, the synthesis of these zeotypes as well as Zeolite A was reproduced to compare the results of the waste products with the products of the original syntheses described in the literature. All these materials were characterized by XRF, XRD, SEM, BET and DP techniques. The results of XRD and XRF characterizations of the products where the reproduction of the synthesis was carried out show that the zeotypes $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ and $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ were successfully obtained, the product of the synthesis of $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ resulted in berlinite (AlPO_4). The dynamic porosity results indicate that in general they are low-porosity materials with a low affinity for water, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ resulted in a smaller drying fraction due to its pore size considered medium and higher affinity for water. The results of the surface area indicate that they are suitable as absorbent materials with surface areas of approximately 200 m²/g, for the Zeolite A its surface area is much higher with a value of 821.6 m²/g.

The products synthesized from the waste show that it was possible to obtain the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeotype in greater proportion using DAAI-1 at 700 °C that was placed in a reflux system with isopropyl alcohol in basic medium before its use, according to the results of XRD and XRF, this material presents a surface area of 214.0 m²/gr and $x_c = 0.83$, the morphological analysis shows elliptical structures smaller than 300 µm. $\text{AlPO}_4\text{-11}$ could be synthesized using DAAI-1 at room temperature according to XRD results, a dynamic porosity of 0.62 and a morphological structure of small needle-shaped crystals; during the synthesis of this zeotype, a non-porous material belonging to the family of aluminophosphates known as berlinite is obtained as a by-product.

For the CoAlPO_4 's zeotypes from XRF it was evidenced the presence of the transition metal incorporated like part of its composition and the morphological study shows us for the $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ we obtain cuboid structures, for the $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ we obtain spherical structures, the XRD technique indicates that the expected product was obtained for both cases, these materials present drying porosity superior to 0.80; the product of the synthesis of the $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ gave like result berlinite.

Finally, the NH_3 capture capacity of the products generated was tested qualitatively and quantitatively and it was obtained that Zeolite A has a higher absorption capacity with a value of 242 mg NH_3 /g sample, followed by $\text{AlPO}_4\text{-5}$, and berlinite with approximately 30 mg NH_3 /g sample, in the case of CoAlPO_4 's and $\text{AlPO}_4\text{-11}$ they proved not to be appropriate for ammonia capture.

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Clasificación de las estructuras de las zeolitas.....	3
Cuadro 2. Tratamiento térmico aplicado a los desechos provenientes del proceso de anodizado de aluminio.	18
Cuadro 3. Identificación de los elementos constituyentes de DAAI	28
Cuadro 4. Resultados de FRX para los productos de la reproducción de la síntesis del AlPO_4 -5	40
Cuadro 5. Proporción de los elementos presentes en los productos AlPO_4 -5 sintetizados utilizando DAAI-1.	45
Cuadro 6. Variación de la fuente de aluminio utilizada en la síntesis del AlPO_4 -5	46
Cuadro 7 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del AlPO_4 -11 con fuente de aluminio DAAI-1 T.Ambiente.....	56
Cuadro 8 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del AlPO_4 -11 con fuente de aluminio DAAI-1 700 °C.....	56
Cuadro 9 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del CoAlPO_4 -5 y CoAlPO_4 -31.....	62
Cuadro 10 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del FeAlPO_4 -5 y FeAlPO_4 -31.....	63
Cuadro 11. Reglas de Flanigen para la localización de los elementos en la estructura del AlPO_4 -5 y los MeAPO.....	63
Cuadro 12. Parámetro x_c determinado para los metaluminofosfatos	66
Cuadro 13. Resultados de la adsorción cuantitativa de amoniaco por los zeotipos.....	71
Cuadro 14. Reactivos químicos utilizados durante la elaboración del proyecto de tesis	85
Cuadro 15. Equipos de laboratorio requeridos para la ejecución de la tesis.....	86
Cuadro 16. Resultados de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente) medición en punto 1.....	89
Cuadro 17. Resultados de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente) medición en punto 2.....	89
Cuadro 18. Resultados de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C) medición en punto 1.....	90

Cuadro 19. Resultados de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C) medición en punto 2.....	90
Cuadro 20. Resultados de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C) medición en punto 1.....	91
Cuadro 21. Resultados de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C) medición en punto 2.....	91
Cuadro 22. Resultados de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C) medición en punto 1.....	92
Cuadro 23. Resultados de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C) medición en punto 2.....	92
Cuadro 24. Resultados de MER para la muestra 01-45-01-2014 (DAAI-1 700°C)	93
Cuadro 25. Resultados de MER para la muestra 01-46-01-2014 (DAAI-1 900°C)	93
Cuadro 26. Resultados de MER para la muestra 01-47-01-2014 (DAAI-1 1100°C)	94
Cuadro 27. Muestras seleccionadas para la prueba cualitativa de adsorción de amoníaco en piña.....	115
Cuadro 28. Resultados de la prueba cualitativa de adsorción de amoníaco realizada del 12 de noviembre 2018 al 14 de noviembre 2018.	115
Cuadro 29. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 09 de abril 2019 al 12 de abril 2019.	116
Cuadro 30. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 15 de mayo 2019 al 17 de mayo 2019.	117
Cuadro 31. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 17 de julio 2019 al 19 de julio 2019.	118
Cuadro 32. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 10 de setiembre 2019 al 12 de setiembre 2019	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la zeolita	2
Figura 2. Estructura primaria de la zeolita	2
Figura 3. Estructuras secundarias y sus símbolos (el número entre paréntesis indica la frecuencia de ocurrencias).	4
Figura 4. Metodologías para la síntesis de zeolitas.....	7
Figura 5. Reactor de acero inoxidable revestido de teflón con capacidad de 45 mL.	8
Figura 6. Síntesis hidrotermal de las zeolitas.....	9
Figura 7. Estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$	11
Figura 8. Estructura del $\text{AlPO}_4\text{-11}$	12
Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso típico de anodizado de aluminio.	15
Figura 10. Montaje para la determinación cuantitativa de amoníaco.	27
Figura 11. Análisis de los elementos presentes en DAAI por EDX-SEM.....	29
Figura 12. Difractogramas de los residuos DAAI-1 tratados a T. Ambiente, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C (véase de manera descendente).	31
Figura 13. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) del DAAI-1	33
Figura 14. Esquematzación del proceso de síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$	34
Figura 15 Difractogramas de los productos de la reproducción de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$	38
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X en polvo del $\text{AlPO}_4\text{-5}$	39
Figura 17. Difractogramas de los productos de la reproducción de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$	40
Figura 18. Isotherma de adsorción de N_2 a 295 K para el $\text{AlPO}_4\text{-5}$	41
Figura 19. Datos crudos para la curva de secado de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 50 °C	42
Figura 20. Difractogramas de los productos de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ empleando como fuente de aluminio DAAI-1.	44
Figura 21. Difractogramas de los productos de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ empleando como fuente de aluminio los DAAI-1 a T.Ambiente mezclado con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ en distintas proporciones.....	48
Figura 22. Difractogramas para productos de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAI-1 a 1100 °C en medio básico.	49

Figura 23. Difractograma del producto de la síntesis según el método de Ulagappan, Frei (1999) utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 1100 °C.....	50
Figura 24. Difractograma del producto de la síntesis de AlPO_4 -5 utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 a 700 °C.	51
Figura 25. Micrografías del zeotipo AlPO_4 -5 a partir de DAAI-1 a 700 °C con un aumento de <i>a.</i> 1,00 mm <i>b.</i> 10,0 μm , <i>c.</i> 300 μm y <i>d.</i> 400 μm	52
Figura 26. Difractograma del AlPO_4 -11 utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C	53
Figura 26. Difractograma del AlPO_4 -11 con fuente de aluminio DAAI-1 a T.Ambiente (01-82-02-2016 y 01-79-02-2016).....	54
Figura 28. <i>a</i> Difractograma de la muestra AlPO_4 -11 (01-79-01-2016) <i>b</i> Patrón de DRX experimental del compuesto puro de AlPO_4 -11.....	55
Figura 29. Micrografías del zeotipo AlPO_4 -11 utilizando DAAI-1 a T.Ambiente con aumento de <i>a.</i> 30,0 μm y <i>b.</i> 10,0 μm	57
Figura 28. Datos crudos para la curva de secado de AlPO_4 -11 a 50 °C	57
Figura 31. <i>a.</i> Espectro de DRX del CoAlPO_4 -5 basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. <i>b.</i> Espectro de DRX del CoAlPO_4 -5 con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C	59
Figura 32. <i>a.</i> Difractograma del FeAlPO_4 -5 utilizando Al_2O_3 . <i>b.</i> Difractograma del FeAlPO_4 -5 con fuente de aluminio DAAI-1 a 1100 °C, ambas síntesis basadas en la metodología de Ulagappan, Frei, 2000.....	60
Figura 33. <i>a.</i> Difractograma del AlPO_4 -31 basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. <i>b.</i> Difractograma del AlPO_4 -31 con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C. <i>c.</i> Difractograma del CoAlPO_4 -31 basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. <i>d.</i> Espectro de DRX del CoAlPO_4 -31 con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C.....	62
Figura 34. Difractograma del AlPO_4 -31	62
Figura 35. Micrografías del zeotipo CoAlPO_4 -5 a partir de DAAI-1 a 300 °C con aumento de <i>a.</i> 500 μm , <i>b.</i> y <i>c.</i> 100 μm y <i>d.</i> 40,0 μm	64
Figura 36. Micrografías del zeotipo CoAlPO_4 -31 a partir de DAAI-1 a 300 °C con aumento de <i>a.</i> 100 μm , <i>b.</i> 100 μm , <i>c.</i> 50 μm y <i>d.</i> 20,0 μm	65
Figura 37. Micrografías del producto de la síntesis del FeAlPO_4 -5 a partir de DAAI-1 a 1100 °C (producto obtenido berlinita).	65

Figura 38. Ejemplo de la prueba de adsorción de amoníaco cualitativa antes de colocar los zeotipos	68
Figura 39. Ejemplo de la prueba de adsorción de amoníaco cualitativa después de colocar los zeotipos.....	69
Figura 40. Resultados de la adsorción cualitativa de amoniaco por los zeotipos	70
Figura 41. Demostración gráfica de la adsorción cuantitativa de amoniaco por los zeotipos. .	72
Figura 42. a) Pastillas del DAAI-1 para irradiar en el sistema de FRX. b) Sistema de irradiación y detección de FRX	86
Figura 43. Difractómetro de Rayos X utilizado para los análisis de DRX de los zeotipos.	87
Figura 44. a) Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico del DAAI-1. b) Portamuestras donde se coloca la muestra para llevar a cabo el análisis. c) Colocación de la muestra en el horno del TGA.....	87
Figura 45. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3700N	88
Figura 46. Balanza de humedad OHAUS TM MB35 utilizada para la determinación de la porosidad dinámica de los zeotipos	88
Figura 47. Análisis de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente)	89
Figura 48. Análisis de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C)	90
Figura 49. Análisis de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C)	91
Figura 50. Análisis de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C)	92
Figura 51. Análisis de MER para la muestra 01-45-01-2014 (DAAI-1 700°C)	93
Figura 52. Análisis de MER para la muestra 01-46-01-2014 (DAAI-1 900°C)	93
Figura 53. Análisis de MER para la muestra 01-47-01-2014 (DAAI-1 1100°C)	94
Figura 54. Espectro de FRX de la muestra 01-98-02-2018 (AlPO ₄ -5: síntesis original)	95
Figura 55. Espectro de FRX de la muestra 01-108-01-2018 (AlPO ₄ -11 a partir de DAAI-1 a T. Ambiente).....	95
Figura 56. Espectro de FRX de la muestra 01-108-02-2018 (AlPO ₄ -11 a partir de DAAI-1 a 700 °C).....	96
Figura 57. Espectro de FRX de la muestra 01-111-02-2018 (AlPO ₄ -11 a partir Al(OH) ₃).....	96
Figura 58. Espectro de FRX de la muestra 01-112-01-2018 (Berlinita).....	97
Figura 59. Espectro de FRX de la muestra 01-113-01-2018 (Zeolita A)	97
Figura 60. Espectro de FRX de la muestra 01-138-01-2019 (FeAlPO ₄ -5 a partir de Al ₂ O ₃) ...	98

Figura 61. Espectro de FRX de la muestra 01-138-02-2019 (FeAlPO_4 -5 a partir de DAAI-1 a 1100 °C)	98
Figura 62. Espectro de FRX de la muestra 01-141-01-2019 (CoAlPO_4 -5 a partir de DAAI-1 a 300 °C)	99
Figura 63. Espectro de FRX de la muestra 01-141-02-2019 (CoAlPO_4 -31 a partir de DAAI-1 a 300 °C)	99
Figura 64. Espectro de FRX de la muestra 01-142-01-2019 (CoAlPO_4 -5 a partir de AlOOH).....	100
Figura 65. Espectro de FRX de la muestra 01-142-02-2019 (CoAlPO_4 -31 a partir de AlOOH).....	100
Figura 66. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a T.Ambiente	101
Figura 67. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 100 °C	102
Figura 68. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 300 °C	102
Figura 69. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 500 °C	103
Figura 70. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 700 °C	103
Figura 71. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 900 °C	104
Figura 72. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 1100 °C	104
Figura 73. Determinación de BET para el AlPO_4 -5 (01-52-01-2014).....	105
Figura 74. Determinación de BET para la Berlinita (01-62-01-2014).....	106
Figura 75. Determinación de BET para el AlPO_4 -5 (01-80-02-2016).....	107
Figura 76. Determinación de BET para el FeAlPO_4 -5 (01-89-04-2016).....	108
Figura 77. Determinación de BET para la zeolita A (01-115-01-2018).....	109
Figura 78. Curva de secado para la muestra 01-111-02-2018 (AlPO_4 -11) en su forma cruda y diferencial.	110
Figura 79. Curva de secado para la muestra 01-98-02-2018 (AlPO_4 -5) en su forma cruda y diferencial.	111
Figura 80. Curva de secado para la muestra 01-112-01-2018 (AlPO_4) en su forma cruda y diferencial.	112
Figura 81. Curva de secado para la muestra 01-113-01-2018 (Zeolita A) en su forma cruda y diferencial.	113

Figura 82. Curva de secado para la muestra 01-61-07-2014 (α -Alúmina) en su forma cruda y diferencia.....	114
Figura 83. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 12 de noviembre 2018 al 14 de noviembre 2018.	116
Figura 84. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 09 de abril 2019 al 12 de abril 2019.	117
Figura 85. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 15 de mayo 2019 al 17 de mayo 2019.	118
Figura 86. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 17 de julio 2019 al 19 de julio 2019.	119
Figura 87. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 10 de setiembre 2019 al 12 de setiembre 2019	120

LISTA DE REACCIONES

$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4 + + H_2O$	Reacción 1	27
$Al(OH)_3 \leftrightarrow AlOOH + H_2O \uparrow$	Reacción 2	32
$2AlOOH \leftrightarrow Al_2O_3 + H_2O \uparrow$	Reacción 3	32

LISTA DE ECUACIONES

$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$	Ecuación 1	30
$= K\lambda B \cos\theta$	Ecuación 2	30

LISTA DE ABREVIATURAS

AlPO₄-X: Aluminofosfato

BET: Análisis del área superficial utilizando la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller

CELEQ: Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química

CICANUM: Centro de Investigación en Ciencias Atómicas Nucleares y Moleculares

CIEMIC: Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas

CoAPO: Aluminofosfato constituido por Al, Co y P

DAAI: Desecho de Anodizado de Aluminio

DPA: Dipropilamina

DRX: Difracción de Rayos X

EQ: Escuela de Química, Universidad de Costa Rica

FAPO: Aluminofosfato constituido por Al, Fe y P

FRX: Fluorescencia de Rayos X

ICDD: Centro Internacional de Datos de Difracción

LANAMME: Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales

MeAPO's: Aluminofosfatos que presentan metales dentro de su estructura

MEB: Microscopia electrónica de barrido

MER: Microscopia electrónica de rastreo (Espectroscopia de rayos X dispersivos de energía acoplado a microscopía electrónica de barrido)

PBU: Estructura primaria de las zeolitas

PD: Porosidad dinámica

SBU: Estructura secundaria de las zeolitas

TEA: Trietilamina

TGA: Análisis de Termogravimetría



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA

SEP Sistema de
Estudios de Posgrado

Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.

Yo, Barbara Durán Jiménez, con cédula de identidad 1-13080310, en mi condición de autor del TFG titulado Aprovechamiento de los desechos de la industria del anodizado de aluminio en la síntesis de zeolitos tipo $AlPO_4-X$ y aplicación de éstos en la captura de amoníaco.

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI ☒ NO * ☐

*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: _____ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

INFORMACIÓN DEL ESTUDIANTE:

Nombre Completo: Barbara Durán Jiménez

Número de Carné: A51935 Número de cédula: 1-13080310

Correo Electrónico: barbara.duranjimenez@ucr.ac.cr

Fecha: 22/05/2020 Número de teléfono: 85305690

Nombre del Director (a) de Tesis o Tutor (a): Dra. Grettel Valle Bourrouet

Barbara D.
FIRMA ESTUDIANTE

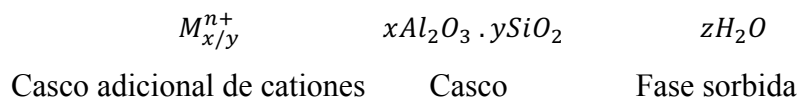
Nota. El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

1. ANTECEDENTES

El término zeolita que significa “piedra que hierve”, derivado del griego “zeos” hervir y “litos” piedra (Morante, Ramos, Montalván, Guerrero, 2005), lo acuñó un mineralogo cerca del año 1756, al observar las propiedades de la estibilita y su pérdida de agua al aplicar calor (diferente a lo descubierto hasta el momento) (Morante *et al*). Para el año 1997 el subcomité de zeolitas de la Asociación Mineralógica Internacional, Comisión de Nuevos Minerales y Nombres Minerales de acuerdo a las características y propiedades que presentaban estos materiales propusieron una nueva definición:

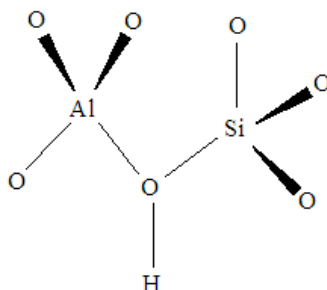
*“Un mineral de zeolita es una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por un estructura de tetraedros enlazados, cada uno de los cuales consta de cuatro átomos de O que rodean un catión. Este marco contiene cavidades abiertas en forma de canales y jaulas. Estos suelen estar ocupados por moléculas de H₂O y cationes fuera de la estructura que son comúnmente intercambiables. Los canales son lo suficientemente grandes como para permitir el paso de especies invitadas. En las fases hidratadas, la deshidratación se produce a temperaturas en su mayoría inferiores a unos 400 °C y es en gran parte reversible. El marco puede ser interrumpido por grupos (OH, F); estos ocupan un vértice de tetraedro que no se comparte con los tetraedros adyacentes” (Coombs *et al*, 1997, p.93).*

Las zeolitas son aluminosilicatos con estructuras regulares, cristalinas que poseen microporos en su interior (Coronas, 2010), estos varían entre los 3 Å y los 10 Å (Abella, 2009), la constitución fundamental de las zeolitas se basa en tres componentes (Payra, Dutta, 2003):



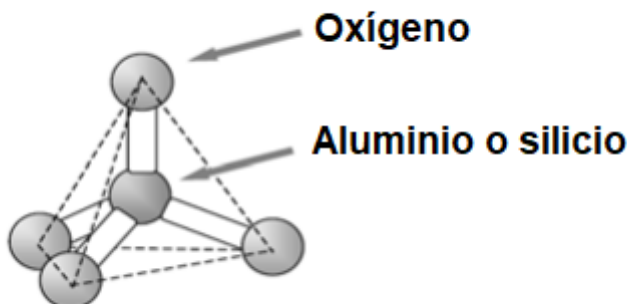
Donde M corresponde a un catión de valencia n que se encarga de estabilizar la carga negativa generada en la red (por la sustitución de un átomo de Si⁴⁺ por un Al³⁺), y se encuentra localizado en las cavidades de la estructura, z corresponde a la cantidad de agua concebida en el interior de las cavidades de la estructura, x/y representa la relación entre el

$\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, esta relación puede ir desde 1 hasta infinito. El límite inferior de la relación de Si/Al, Si/Al=1 se determina por la regla de Lowenstein donde se indica que se prohíben los enlaces Al-O-Al y se garantiza la alternancia entre silicatos y aluminatos (Martínez, 2015). Su estructura primaria (PBU's por sus siglas en inglés) consiste en un tetraedro que posee átomos de oxígeno de conexión entre los tetraedros vecinos (Payra, Dutta, 2003) (figura 1 y figura 2) mientras que su estructura secundaria (SBU's por sus siglas en inglés) consiste en disposiciones geométricas de los tetraedros, la estructura de las zeolitas puede formarse por la repetición las SBU's y de acuerdo a este arreglo se da la clasificación de zeolitas en siete grandes grupos (cuadro 01) (Georgiev, Bogdanov, Angelova, Markovska, & Hristov, 2009); para el año 2017 se conocen 23 SBU's distintas que se muestran en la figura 03 (Moshoeshoe, Nadiye-Tabbiruka, Obuseng, 2017), además es importante tener presente que las propiedades estructurales que presenten las zeolitas está estrechamente relacionadas con las propiedades mostradas por estos materiales (Roth, Nachtigall, Morris, Cejka, 2014).



Tomado de: (Moshoeshoe *et al*, 2017)

Figura 1. Estructura química de la zeolita



Tomado de: (Georgiev *et al*, 2009)

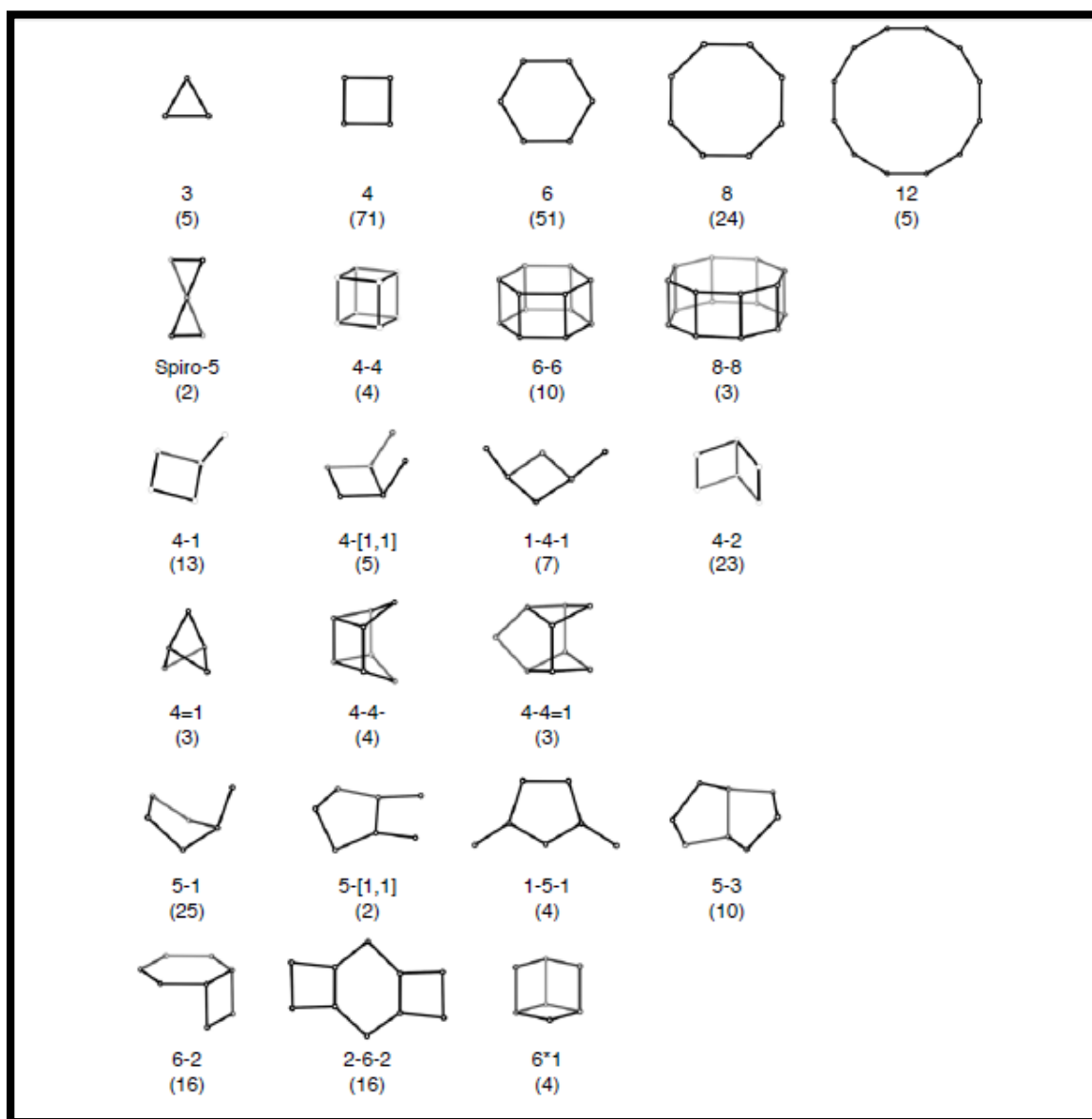
Figura 2. Estructura primaria de la zeolita

Cuadro 1. Clasificación de las estructuras de las zeolitas

No. de tetraedros enlazados	SBU's creados	Descripción abreviada
4	4 anillos de oxígeno	S4R
5	5 anillos de oxígeno	S5R
6	6 anillos de oxígeno	S6R
8	8 anillos de oxígeno	S8R
8	4-4 anillos de oxígeno	D4R
12	6-6 anillos de oxígeno	D6R
16	8-8 anillos de oxígeno	D8R

Tomado de: (Georgiev, Bogdanov, Angelova, Markovska, Hristov, SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICATION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS: REVIEW , 2009)

S: Simple, D: doble, R: Anillo



Tomado de: (Moshoeshoe *et al*, 2017)

Figura 3. Estructuras secundarias y sus símbolos (el número entre paréntesis indica la frecuencia de ocurrencias).

1.1 ZEOLITAS NATURALES

Actualmente, se conocen cerca de 40 especies de zeolitas naturales, pero sólo algunas de estas son ampliamente utilizadas. Dentro de esas se incluyen: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, eroinita y chabazita (Abella, 2009).

Las zeolitas naturales se forman a partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros de formaciones hidrotermales o por la alteración de vidrios volcánicos. Se encuentran de manera natural en amígdalas y fisuras principalmente en rocas volcánicas básicas (Byrappa, Yoshimura, 2013).

El estudio de estos materiales ha cobrado gran importancia debido a sus cualidades como absorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores en diversos procesos. (Pereira, Rodríguez, Gutiérrez-Campos, López, 2008). La capacidad de adaptar su composición química y la topología de los poros ha permitido una amplia gama de aplicaciones industriales (Moliner, Martínez, Corma, 2015).

Entre sus principales usos se mencionan en la elaboración de materiales híbridos, aplicaciones en el área de medicina y farmacia, reacciones, microsistemas, nanotecnología, entre otros. En la actualidad su uso se ha extendido dentro del área de la química verde, donde se busca la reducción o eliminación de productos químicos (Pereira *et al*, 2008) como por ejemplo en la preparación de geopolímeros a base de mordenita (Baykara *et al*, 2017). Además se destaca su participación en importantes procesos sostenibles como: energía renovable y la mejora del medio ambiente, la conversión de biomasa, pilas de combustible, almacenamiento de energía térmica, captura y conversión de CO₂, remediación del aire (eliminación de la contaminación) y purificación de agua y en el campo de remoción de radionucleidos (Li, Li, Yi, 2017).

1.2 ZEOLITAS SINTÉTICAS

Es posible obtener las zeolitas de manera sintética. Esto se puede conseguir empleando distintas metodologías como las que se citan en la figura 4, siendo la más común la síntesis hidrotermal (Yu, 2008).

La primera zeolita sintética fue la “Linde Tipo A”, se comercializó en el año 1953 por la empresa Estadounidense “Union Carbide Corporation” para emplearse como adsorbente para eliminar la impureza de oxígeno del argón en una planta de esta compañía. Las zeolitas sintéticas fueron introducidas por Union Carbide como una nueva clase de adsorbentes industriales en 1954 y como catalizadores de conversión de hidrocarburos en 1959 (Sherman, 1999).

Debido a su utilidad y adaptabilidad a distintas funciones, el mercado de las zeolitas sintéticas ha tenido auge a nivel mundial. Para el año 2019 la cantidad de patentes relacionadas con la síntesis de zeolitas supera las 35 000 unidades. Las primeras zeolitas utilizadas industrialmente fueron sintetizadas por Milton (patente de Estados Unidos No. 2,882,243) las tipo A y tipo X, las cuales eran muy ricas en aluminio (Correa, Wallau, Schuchardt, 1996).

Las zeolitas sintéticas se pueden definir como sólidos que se obtienen a partir de soluciones acuosas y poseen una alta resistencia a la temperatura, entre los 25 °C y 300 °C (Payra, Dutta, 2003). En la actualidad las zeolitas sintéticas se usan más comúnmente que las naturales, debido a su pureza cristalina y la uniformidad de las partículas. Además, las propiedades de las zeolitas sintetizadas se pueden mejorar (estabilidad térmica, tamaño del poro, propiedades químicas), de acuerdo con el uso al que se encuentren destinadas y los metales que las consoliden (Georgiev *et al*, 2009).

En un inicio, el tema de investigación de las zeolitas sintéticas se vio frenado debido a la escasez y el costo de la materia prima requerida, posteriormente se ha ido introduciendo otro tipo de materiales de menor costo para su elaboración tales como: zeolitas naturales, arena, las cenizas de incineración de residuos sólidos municipales, entre otros; esto ha ayudado a mitigar la problemática ambiental (Terzano, D'Alessandro, Spagnuolo, Romagnoli, Medici, 2015) y a su vez disminuir costos en la preparación.

Los materiales zeolíticos pueden ser sintetizados en una amplia variedad de composiciones; inicialmente estas presentaban una conformación tetraédrica por átomos de silicio y aluminio; estos aluminosilicatos son los que se denominan propiamente zeolitas. Se identificó que tanto el aluminio como el silicio pueden ser sustituidos por otros elementos del sistema periódico, capaces de formar redes tetraédricas de óxido. Cuando los elementos tetraédricos de la estructura zeolítica son distintos de silicio y aluminio, los materiales son denominados zeotipos (Creci, Wang, Carlsson, Skoglundh, 2019).

La adición de ciertos elementos para variar sus características y obtener distintos zeotipos se realiza de acuerdo con el uso que se le pretenda dar. Se han conseguido introducir en las redes zeolíticas elementos tan variados como galio, germanio, titanio, vanadio, fósforo, magnesio, manganeso, hierro, berilio, cobalto, boro, zinc, cromo, cobre, entre otras (Gómez-Hortiguela, 2006).

1.2.1 Métodos para la obtención de las zeolitas

Existen diversas metodologías para llevar a cabo la síntesis de zeolitas en dependencia con su morfología y el tamaño de partícula:

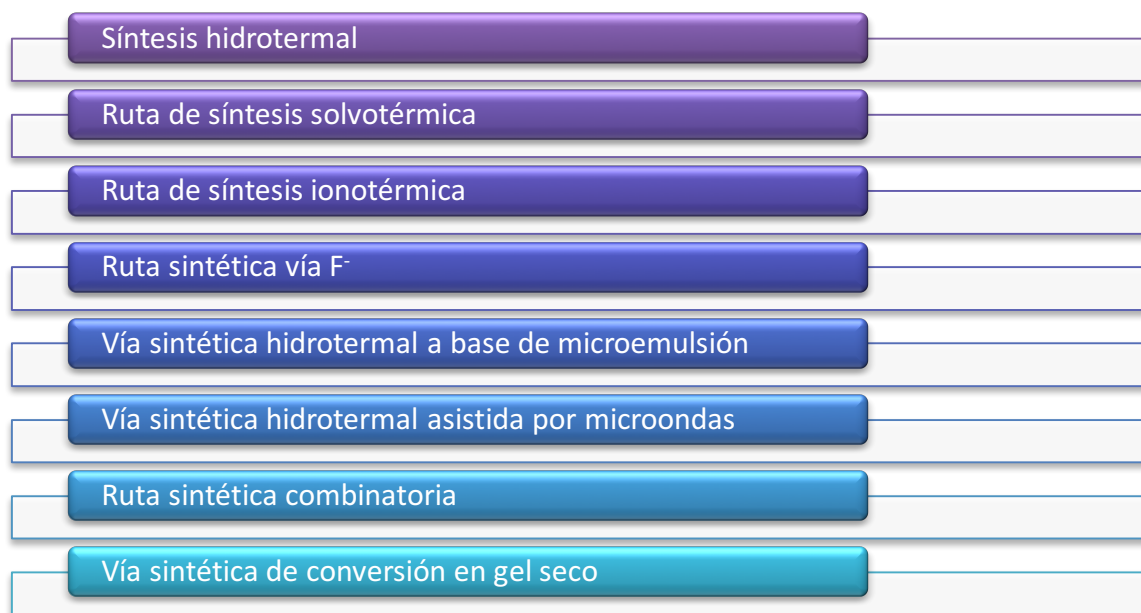


Figura 4. Metodologías para la síntesis de zeolitas

1.2.1.1 Síntesis hidrotermal

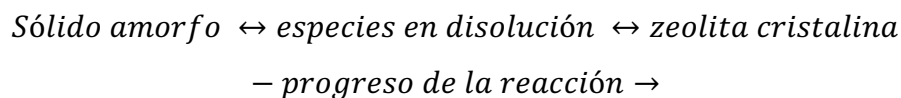
Inicialmente se hacía referencia a síntesis hidrotérmica cuando se llevaban a cabo reacciones en condiciones de alta temperatura - alta presión (temperaturas superiores a los 100°C y presiones mayores a 1 bar) en soluciones acuosas dentro de un sistema cerrado, actualmente este término incluye toda la región superior a 1 bar de presión y temperatura ambiente. Esta técnica presenta una serie de ventajas como lo son: elevada reactividad de los reactivos, fácil control de las disoluciones y las reacciones de interfaz, formación de fases metaestables y fases condensadas únicas, además su requerimiento energético es bajo y no se produce una contaminación del aire. De acuerdo con la temperatura de reacción, la síntesis hidrotérmica se puede clasificar en reacciones sintéticas subcríticas y supercríticas, en la síntesis subcrítica, la temperatura está en el rango de 100 °C - 240 °C y en la síntesis supercrítica la temperatura podría alcanzar los 1000 °C y la presión podría aumentar hasta 3000 bar. La síntesis hidrotérmica se realiza en recipientes sellados o reactores, adecuados para reacciones en medios fuertemente ácidos o alcalinos a temperaturas y presiones

elevadas como el que se muestra en la figura 5. Estos autoclaves son de acero inoxidable revestidas con una pared gruesa de teflón para usar a temperaturas y presiones de hasta 250 °C y 124 bar como máximo (Yu, 2008).

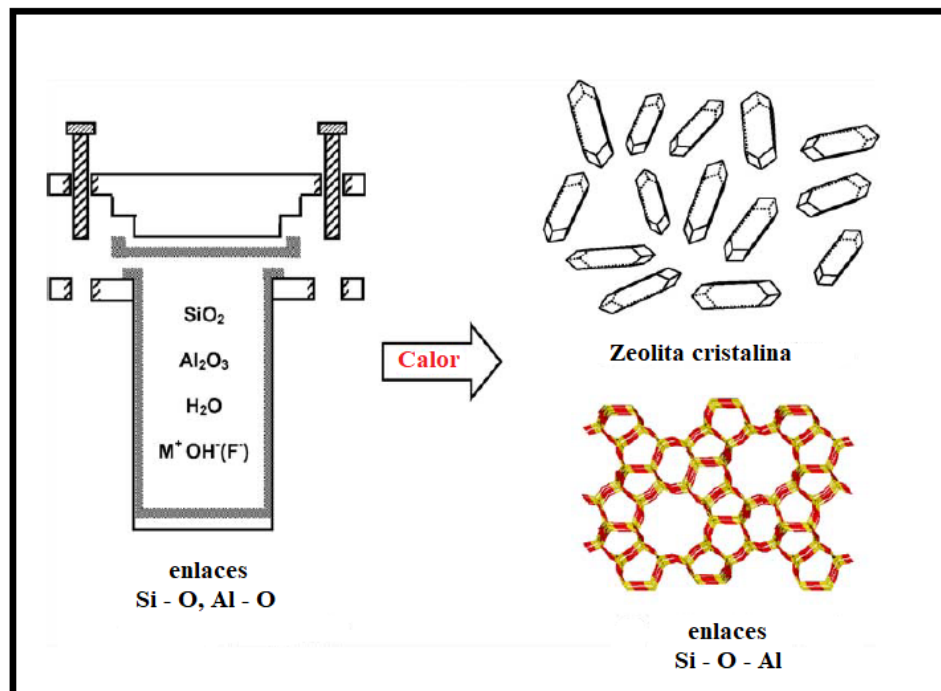


Figura 5. Reactor de acero inoxidable revestido de teflón con capacidad de 45 mL.

La síntesis hidrotermal que tiene lugar dentro del reactor se ilustra en la figura 6, donde se realiza la mezcla de los compuestos amorfos usualmente a un pH básico y seguidamente se realiza el proceso de calentamiento y transcurrido el tiempo los productos cristalinos son obtenidos (Cundy, Cox, 2005); el modelo propuesto para describir el proceso de la obtención de la zeolita cristalina se muestra a continuación:



Para llevar a cabo la recuperación de los productos una vez culminado el proceso de reacción se debe filtrar, lavar y secar la muestra (Cundy, Cox, 2003).



Tomado de: (Cundy, Cox, 2005)

Figura 6. Síntesis hidrotermal de las zeolitas.

1.2.2 Factores que inciden en el resultado de las síntesis

Existen una serie de variables que pueden incidir en la formación de una zeolita específica como: la composición del lote, los reactivos empleados, la relación Si/Al, la alcalinidad, el contenido de agua, los cationes inorgánicos, las plantillas orgánicas, los disolventes, la temperatura, el envejecimiento, la agitación y la siembra (Zhang, El-Korchi, Zhang, Liang, Tao, 2014).

1.2.3 Técnicas empleadas para la caracterización de las zeolitas sintéticas

Es posible emplear una serie de técnicas para llevar la caracterización de las zeolitas y poder determinar sus propiedades estructurales, dentro de ellas destacan: difracción de rayos X en polvo, difracción de rayos X de cristal único, difracción en polvo de neutrones y difracción de electrones. También es común el empleo de otras técnicas como la resonancia magnética nuclear, la microscopía electrónica de alta resolución y la química computacional (Yu, 2008).

1.3 ALUMINOFOSFATOS

Uno de los zeotipos más conocidos son los tipo AlPO_4 (aluminofosfatos), que se caracterizan por poseer una estructura similar a la de las zeolitas pero están formados principalmente por aluminio, fósforo y oxígeno y algunos de sus sitios pueden ser sustituidos por metales de transición como Co, Fe, Ni y Cu (Pereira *et al*, 2008). Estos zeotipos fueron reportados por primera vez en 1982 por Wilson, Lok, Flanigen. El estudio de estos materiales se centra en su capacidad como material absorbente dentro de separaciones moleculares y como catalizador (Rungrojchaipon, Wang, Jacobson, 2007).

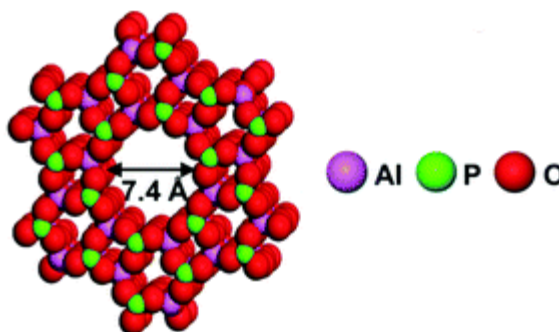
Los zeotipos tipo $\text{AlPO}_4\text{-X}$ son estructuras zeolíticas de un elemento trivalente como lo es el aluminio, asociado con un elemento pentavalente, el fósforo, en una estructura tetraédrica con los oxígenos de tipo TO_4 . Se caracterizan por presentar una relación de Al/P igual a 1 lo que conlleva a una carga neta nula, dando como resultado la ausencia de cationes y aniones para realizar la compensación de carga (Morante *et al*, 2005). Poseen una estructura de una dimensión de canales paralelos con aberturas circulares de 12 anillos, su estructura unitaria es hexagonal (Xu, Pang, Yu, Huo, Chen, 2007).

Los $\text{AlPO}_4\text{-X}$ poseen diámetros de poro entre 0,3 nm y 1,3 nm. Sus dimensiones de poro uniformes, definidas por la estructura del cristal, les hacen poseer grandes posibilidades para las separaciones selectivas por el tamaño y la forma (Payra & Dutta, 2003). Estas pueden sintetizarse bajo condiciones ligeramente ácidas o neutras y empleando aditivos como aminas orgánicas o sales cuaternarias de amonio (Xu *et al*, 2007). Los tamices moleculares $\text{AlPO}_4\text{-X}$ presentan una excelente estabilidad térmica e hidrotermal, muy superiores a las zeolitas (Alnaama, 2018); todas estas características les proveen propiedades en diversas áreas como catálisis por ejemplo en el proceso de degradación del colorante carmín índigo (Suresh Kumar, Sajan, Lokanatha Ria, Byrappa, 2010), adsorbentes para la remoción de 2,4,6-tricloroanisola (TCA) del vino (Davis, 2013), favorecimiento del proceso de cicatrización de la piel (Dávalos de la Cruz, 2005), entre otras.

A continuación se describen los zeotipos de base aluminofosfato objeto de este trabajo.

1.3.1 $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Un miembro importante de la familia de los aluminofosfatos es el conocido como $\text{AlPO}_4\text{-5}$, este posee una estructura tipo AFI (Yu, 2008), el cual se caracteriza por tener canales muy grandes formados por anillos de tetraedros AlO_4 y PO_4 de 12 miembros que comparten esquinas (Lotti *et al*, 2016), la conexión de estos anillos es a través de puentes de oxígeno en láminas en el plano a, b, formando en el proceso anillos más pequeños de cuatro y seis miembros, estas láminas a su vez están conectadas por puentes de oxígeno a lo largo del eje de cristal c, para producir canales unidimensionales de los cuales el más grande, formado por los 12 anillos, tiene un diámetro de van der Waals de aproximadamente 7.3 Å (figura 7) (Bordat, Kirstein, Labéguerie, Merawa, Brown, 2007).



Tomado de: (Thomas, Harris, 2016)

Figura 7. Estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

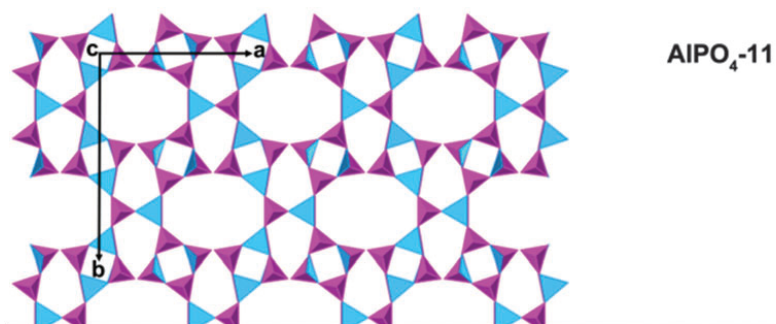
El $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ha sido de gran interés por su capacidad de encapsular moléculas orgánicas de gran tamaño como los colorantes, se ha utilizado para la retención de cumarinas, diclorometano, pigmentos azoicos, rodaminas, entre otros (Bordat *et al*, 2007).

El proceso de síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ se basa en una síntesis hidrotermal a partir de ácido fosfórico y una fuente de aluminio en presencia de trietilamina (plantilla orgánica), tanto el agua como los compuestos orgánicos son removidos por calcinación (Robson, 2001).

1.3.2 $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Dentro de los aluminofosfatos, uno de los que ha cobrado gran interés de estudio es el $\text{AlPO}_4\text{-11}$, este se caracteriza por poseer una estructura capaz de adecuarse para participar en procesos de catálisis, separación e intercambio iónico (Wang *et al*, 2020) este se caracteriza por presentar un tamaño de poro considerado intermedio, alrededor de los 0,6

nm (Alnaama, 2018) (ver figura 8) y una estructura tipo AEL (Yu, 2008). La estructura del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ se genera mediante la eliminación de un tercio de los anillos de la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y la conversión de cada canal redondeado de los 12 anillos en un canal elíptico de 10 anillos con un diámetro de 0,67 nm por 0,40 nm (Alnaama, 2018).



Tomado de: (Tao *et al*, 2016)

Figura 8. Estructura del $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Dentro de la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ es posible sustituir un átomo de fósforo o aluminio por silicio (SAPO) o metales divalentes ($\text{MeAlPO}_4\text{-11}$) se obtiene un $\text{AlPO}_4\text{-11}$ con propiedades de acidez de Brønsted-Lowry que le aporta capacidades como buen catalizador especialmente para reacciones aromáticas como la alquilación y desproporción del tolueno, la isomerización y desproporción de estirenos, entre otros (Zhu *et al*, 2001).

Al igual que el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ se realiza usualmente por el proceso de síntesis hidrotermal, dentro del cual se debe tener especial cuidado en los tiempos de agitación y la proporción de la amina y al HF para no causar variaciones en su estructura (Alnaama, 2018).

1.4 Metaluminofosfatos

Si se realiza la síntesis de zeolitas a partir de sólidos derivados de los aluminofosfatos, incorporando otros metales dentro de su estructura como lo son el $\text{Fe}^{2+,3+}$ y el Co^{2+} se obtienen los llamados metaloaluminofosfatos (Pereira *et al*, 2008), como $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ y $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ estos se caracterizan por poseer una carga negativa, el catión metálico sustituye un átomo de Al^{3+} ó un P^{5+} en el marco del $\text{AlPO}_4\text{-5}$, que modifica sus propiedades en catálisis (Morante *et al*, 2005). La incorporación de estos metales de transición dentro de la estructura de los aluminofosfatos brinda la posibilidad de obtener catalizadores

heterogéneos con aplicaciones potenciales en reacciones que involucren sitios ácidos o REDOX (Venkatathri, Aswin, 2004).

El $\text{CoAlPO}_4\cdot 5$ presenta propiedades fotocatalíticas por lo que se ha probado para la producción de hidrógeno a partir de la reducción del agua bajo irradiación visible (Bouchama *et al*, 2018), también es utilizado en la oxidación del etilbenceno (Venkatathri, Aswin, 2004) y en la degradación de diversos compuestos orgánicos refractarios como fenol, ciclohexano y ciclohexanona, entre otros (Chang, Chen, Chen, Lin, 2003).

El $\text{FeAlPO}_4\cdot 5$ posee propiedades como adsorbentes de sustancias como el formaldehído (Yeom, Ulagappan, Frei, 2002) y también se ha utilizado como soporte en otros procesos de adsorción (Truong, Park, Kwon, Park, 2018).

1.5 Material de partida para la síntesis de aluminofosfatos

Recientemente se han realizado una serie de investigaciones dirigidas a la sustitución del material de partida que se utiliza para la síntesis de los aluminofosfatos y de zeolitas en general, esto responde a una necesidad de disminución costos de fabricación (Belviso *et al*, 2018), así como a la búsqueda de alternativas y metodologías dirigidas a la preservación del medio ambiente (Bortolatto *et al*, 2017). Se partió de estudios donde se empleaba alúmina, para luego pasar a otras materias primas disponibles de forma natural a bajo costo y finalmente encaminarse hacia la reutilización de materiales considerados desecho o subproductos de ciertos procesos. Dentro de estos materiales podemos citar algunos ejemplos como: minerales naturales (arcillas), fuentes de aluminato puro y sílice, materiales de desecho representados principalmente por cenizas de carbón y biomasa, así como barro rojo (Belviso *et al*, 2018).

Los materiales ricos en aluminio presentan un gran potencial para su aplicación como materia prima alternativa para sintetizar otros materiales, el reciclaje de este elemento está justificado por razones tecnológicas, económicas y ambientales. En el ámbito tecnológico, sus características permiten su uso en la fabricación de otros materiales; la razón económica se basa en los costos de deposición de residuos y el potencial de reciclaje; y la razón ambiental está relacionada con el impacto ambiental asociado con su eliminación de los desechos (Souza, Simão, Klegues Montedo, Pereira, Novaes de Oliveira, 2019). Por las razones anteriores se han estado realizando investigaciones para la aplicación de desechos

de aluminio para la síntesis de zeolitas, específicamente aluminofosfatos (AIPO's) (Bortolatto *et al*, 2017).

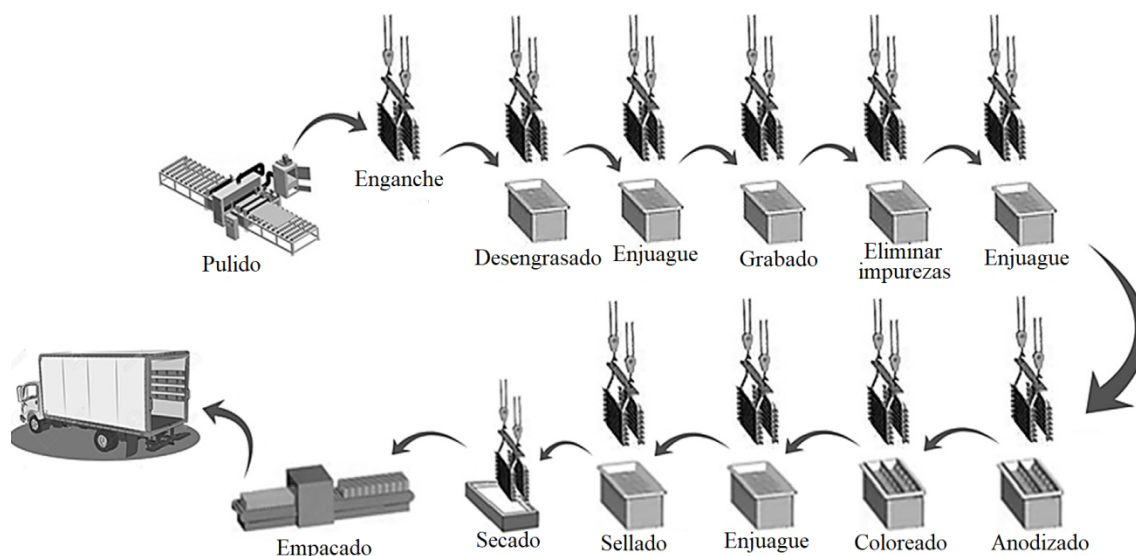
Para el empleo de estas metodologías es importante calcular la proporción del Aluminio presente en el material para que el proceso de síntesis sea satisfactorio y se deben optimizar las condiciones (Silva, Guilhen, Izidoro, Fungaro, 2018).

En esta investigación se trabajó el uso de desechos sólidos provenientes del proceso de anodizado de aluminio como posible material de partida en el proceso de síntesis de aluminofosfatos.

1.6 Desechos del proceso de anodizado de aluminio

El proceso de anodizado de aluminio se describe como el crecimiento de capas de óxido de aluminio mediante la aplicación de voltajes anódicos en diferentes electrolitos (Bouchama *et al*, 2013); este proceso se realiza con la finalidad de atribuirle a las piezas de aluminio fuerza y resistencia al estar expuesto a distintas condiciones de contaminación y humedad (Girginov, Kozhukharov, Milanese, Machkova, 2017).

El proceso de anodizado que se ejemplifica en la figura 9 abarca una serie de pasos: preparación de la superficie, desengrasado con disolvente, decapado, lavado con agua circulante, eliminación de impurezas, lavado con agua circulante, oxidación anódica o anodizado, coloreado, enjuague, sellado y secado (Tsangaraki-Kaplanoglou *et al*, 2006), dentro de los cuales se van generando una importante cantidad de desechos, muchos de los cuales se consideran peligrosos de acuerdo con el decreto ejecutivo N° 37788-S-MINAE Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos del Ministerio de Ambiente y Energía de Costa Rica (Presidencia de la República, 2018) . Los desechos anteriormente descritos poseen una elevada concentración de aluminio, que se considera puede ser un metal hasta 100% recuperable, puede ser reciclado o empleado para otros procesos (Girginov *et al*, 2017).



Tomado de: (Souza *et al*, 2019)

Figura 9. Diagrama de flujo de un proceso típico de anodizado de aluminio.

La empresa Extralum S.A ubicada en la provincia de Cartago, es una compañía dedicada a la manufactura de aluminio para uso arquitectónico tanto crudo como anodizado y pintado (Carranza, Montero, 2016); a raíz del proceso de anodizado se generan aproximadamente 90 toneladas de desecho al mes, éstos ya han sido caracterizados y se ha determinado que están enriquecidos en óxidos de aluminio hidratados; estos desechos son depositados en rellenos sanitarios (Vargas Camareno, Montero Villalobos, 2006).

La generación de estos desechos de tipo industrial es inevitable, sin embargo, es posible minimizarlos o reutilizarlos, uno de los procesos en el cual es posible utilizar los desechos provenientes de la industria del anodizado, con el fin de aprovecharlos y a la vez contribuir con la mitigación de la contaminación que es generada en este proceso, es en la síntesis de zeolitas. En Costa Rica estos desechos se han utilizado para la síntesis de materiales zeolíticos como es el caso de la Zeolita A (Carranza, Montero, 2016), como soporte para la elaboración de catalizadores heterogéneos (Saborío, 2013) y para la optimización de la generación de hidrógeno mediante la reacción de reformado de glicerina con vapor de agua catalizada mediante nanopartículas de níquel (0) soportada sobre alúmina gamma obtenida de residuos de la industria del anodizado de aluminio (Quesada, 2018). El uso de este tipo de materiales de desecho para la síntesis de zeolitas contribuye con la atenuación de

problemas ambientales especialmente en las áreas de purificación de agua y remoción de metales pesados (Georgiev *et al*, 2009).

Además de reutilizar un desecho se estaría generando un producto que se puede utilizar en diversos procesos como lo son el intercambio iónico, absorción y adsorción de ciertas sustancias, catálisis (Pereira *et al*, 2008) y síntesis de nuevos productos como nanotubos de carbono (Rungrojchaipon *et al*, 2008).

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores y las características de este material de desecho, se decidió plantear este proyecto que pretendía aprovechar los desechos sólidos provenientes del proceso de anodizado de aluminio generados por la empresa Extralum S.A para la síntesis de zeotipos de base aluminofosfatos como fuente de aluminio y como resultado dar un uso al material y generar un producto con potencial para aplicarse en otros campo, como lo es la adsorción de amoniaco proveniente de la descomposición de la materia verde.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Aprovechar los desechos de la industria del anodizado de aluminio para la síntesis de zeotipos tipo $\text{AlPO}_4\text{-X}$ y probar en ellos la capacidad para la captura de amoníaco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar los desechos provenientes de la industria del anodizado de aluminio utilizando las técnicas espectroscopia de rayos X acoplado a microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.
2. Estudiar la posibilidad de formación de los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ a partir de los desechos provenientes de la industria del anodizado de aluminio y reproducir las síntesis originales de los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ y Zeolita A para su comparación.
3. Caracterizar los zeotipos sintetizados empleando las técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, BET y porosidad dinámica.
4. Probar la capacidad de captura de amoníaco por parte de los zeotipos sintetizados.

3 SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 PROCESAMIENTO DEL DESECHO DE ANODIZADO DE ALUMINIO

El desecho fue aportado por la empresa Extralum S.A. Se realizó una disminución inicial del tamaño del desecho de manera manual utilizando un mortero de porcelana. Posteriormente se colocó en un recipiente de vidrio durante toda la noche a una temperatura de 80 °C y se dejó enfriar. Una vez seco se pulverizó utilizando un mortero de ágata automático y se pasó la muestra a través de un tamiz de 53 μm . Finalmente fue sometido a un tratamiento térmico progresivo a una velocidad constante a 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C (cuadro 2).

Cuadro 2. Tratamiento térmico aplicado a los desechos provenientes del proceso de anodizado de aluminio.

Temperatura (°C)	Identificación	Tratamiento térmico
Ambiente	DAAI-1 T. Ambiente	Se dejó la muestra durante 18 h a 80 °C.
100	DAAI-1 100 °C	Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones: <ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 100°C • t en llegar a $T=100^{\circ}\text{C}$: 0,3 h • t mantiene en $T=100^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h
300	DAAI-1 300 °C	Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones:

		<ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 300°C • t en llegar a $T=300^{\circ}\text{C}$: 1,5 h • t mantiene en $T=300^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h
500	DAAI-1 500 °C	<p>Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 500°C • t en llegar a $T=500^{\circ}\text{C}$: 2,5 h • t mantiene en $T=500^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h
700	DAAI-1 700 °C	<p>Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 700°C • t en llegar a $T=700^{\circ}\text{C}$: 3,5 h • t mantiene en $T=700^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h
900	DAAI-1 900 °C	<p>Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 900°C • t en llegar a $T=900^{\circ}\text{C}$: 4,5 h

		<ul style="list-style-type: none"> • t mantiene en $T=900^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h
1100	DAAI-1 1100 °C	<p>Se pesó 150 g de la muestra pulverizada y tamizada y se colocó en la mufla bajo las siguientes condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • T_{inicial}: 25°C • T_{final}: 1100°C • t en llegar a $T=1100^{\circ}\text{C}$: 5,5 h • t mantiene en $T=1100^{\circ}\text{C}$: 8 h • t en bajar a $T=25^{\circ}\text{C}$: 2,5 h

*El procedimiento descrito anteriormente incluídas la caracterización por DRX y FRX se realizó con otro lote del desecho aportado por Extralum y se rotuló como DAAI-2, esto se realizó con el fin de identificar si existía una variabilidad en el contenido de aluminio al emplear una muestra distinta del DAAI-1, sin embargo, los resultados no mostraron una diferencia significativa por lo que se procedió a utilizar DAAI-1 para las síntesis de los zeotipos.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL DESECHO DE ANODIZADO DE ALUMINIO

Los desechos se analizaron en un difractómetro de rayos X XRD *Bruker D8 Advance* el cuál utiliza como fuente de rayos X un ánodo de cobre, radiación $K\alpha$, $\lambda = 1.54056^{\circ}\text{Å}$ con una geometría 2θ desde $10^{\circ} 2\theta$ hasta $80^{\circ} 2\theta$, $\Delta\theta = 0,02^{\circ}$ a temperatura ambiente, tiempo de integración de 15 s por paso y un detector de centelleo líquido para la identificación de las fases del aluminio; para el análisis de los elementos constituyentes se utilizó un equipo de EDX-SEM que consiste en un microscopio electrónico de barrido *HITACHI S-3700N* con un sistema EDX en su puerto accesorio y para el análisis termogravimétrico se utilizó un equipo marca *TA Instruments* modelo *Q5000*, se colocaron en una rampa de temperatura

de 5 °C por minuto hasta los 600 °C y se procedió a analizar los datos en el software *TA Universal Analysis 2000*.

3.3 SÍNTESIS DE LOS ZEOTIPOS TIPO $\text{AlPO}_4\text{-X}$ Y LA ZEOLITA A

3.3.1 Síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Se basó en el método de Xu *et al*, 2007, para las proporciones iniciales se partió de la composición general del material: $\text{Al}_2\text{O}_3: 1.3\text{P}_2\text{O}_5: 1.6\text{TEA}: 1.3\text{HF}: 425\text{H}_2\text{O}: 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Inicialmente se mezcló 1,3 g de agua desionizada con 0,70 g de H_3PO_4 , a esta mezcla se añadió gota a gota 0,38 g de $\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$ y se agitó. A la mezcla obtenida se adicionó 0,95 g de triisopropilato de aluminio en pequeñas cantidades a una temperatura de 10 °C con agitación intensa y constante y posteriormente se agitó la mezcla por dos horas adicionales a temperatura ambiente. Independientemente se mezcló 0,15 g de ácido fluorhídrico con 16,0 g de agua y se adicionó esta mezcla a la mezcla anterior. Se transfirió la mezcla final a un recipiente de teflón que se introdujo en un reactor de acero inoxidable y se calentó en la mufla a 180 °C por 6 horas sin agitación. El sólido obtenido se filtró y lavó con 3 porciones de 100 mL de agua desionizada, se secó y se calcinó a 600 °C por 4 horas.

Para la síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ utilizando DAAI-1 se siguió el procedimiento precedente, la cantidad de la fuente de aluminio se calculó de acuerdo al resultado de FRX y al análisis de fases observadas en el difractograma. y se mezcló con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Inicialmente se realizó la síntesis empleando DAAI-1 a T. Ambiente, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C de manera independiente, cada uno de ellos mezclado en manera proporcional con el alcohol isopropílico. Se realizaron diversas modificaciones al método como la cantidad de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ a utilizar (Sin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 50% más $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y 50% menos $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) y la presencia y ausencia del HF, finalmente se modificó la fuente de aluminio, para ello se realizaron pruebas del DAAI-1 a 1100 °C y 700 °C de manera independiente en un sistema de reflujo mezcladas con el $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ en un medio básico y a partir de este producto se tomó la cantidad requerida para la reacción.

Por cada reacción se obtuvo aproximadamente 0,5 g del producto una vez concluida la calcinación.

3.3.2 Síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Basado en el método de Xu *et al* (2007) y de acuerdo a la composición general de partida: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3: 1.25\text{P}_2\text{O}_5: 2.37\text{DPA}: 1.8\text{HF}: 156\text{H}_2\text{O}$. Se mezcló 2,5 g de agua con 1,2 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se agitó. A esta mezcla se añadió 1,8 g de H_3PO_4 gota a gota hasta que finalizó la efervescencia, posteriormente se agregó 12,5 g de agua y se agitó nuevamente. A la mezcla anterior se agregó 1,5 g de $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ gota a gota en agitación constante y se añadió una mezcla de 1,25 g de agua y 0,47 g de HF y se agitó por dos horas adicionales. La mezcla final se transfirió al recipiente de teflón que se introdujo en el reactor de acero inoxidable y se colocó en la mufla a 145 °C sin agitación durante 18 horas; el sólido obtenido se filtró y se lavó el producto y para finalizar se secó durante toda la noche a temperatura ambiente.

Para la síntesis del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir del DAAI se realizó a partir del procedimiento descrito anteriormente, la cantidad de la fuente de aluminio requerida se calculó de acuerdo a los resultados de FRX y al estudio de las fases por DRX, para este zeotipo se parte de hidróxido de aluminio por lo que se realizaron las síntesis a partir del DAAI-1 a T.Ambiente (Bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$) y DAAI-1 a 300 °C (Boehmita AlOOH) mezcladas con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Se realizaron diversas modificaciones al procedimiento empleado incluyendo un cambio a un reactor de distinta capacidad y el horno utilizado para la cristalización. Se obtuvo aproximadamente 0,5 g de producto por reacción.

3.3.3 Síntesis del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$

Se basó en el método de Venkatathri, Aswin (2004) y para el cálculo del material de partida se utilizó la composición del lote: $0.1\text{CoO}: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{TEA}: 45\text{H}_2\text{O}$. Se disolvió 3,58 g de AlOOH en 10 mL de agua desionizada y se agregó 5,75 g de H_3PO_4 , esta mezcla se agitó vigorosamente y continuando con la agitación se agregó 0,225 g de CoO , la pasta azul obtenida se dejó reposar durante una noche. De manera independiente se mezcló 3,04 g de $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ con 10 mL de agua desionizada y se agregó a la pasta azul en agitación constante. El gel obtenido se transfirió a un frasco de teflón y se introdujo dentro del reactor de acero inoxidable, este se colocó a 180 °C por 24 horas, se enfrió el autoclave

rápidamente y el sólido obtenido se lavó con agua y se secó durante la noche a 110 °C. Se calcinó la muestra a 500 °C en presencia de aire por 24 horas.

*La pseudoboehmita utilizada en esta síntesis fue sintetizada previamente y se describe en el apartado siguiente.

Para la síntesis del $\text{CoAlPO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de DAAI se realizaron los cálculos de la cantidad requerida de la fuente de aluminio basado en los resultados de FRX y el estudio de fases por DRX, para este material se utiliza pseudoboehmita como material de partida por lo que se decidió utilizar DAAI-1 a 300 °C (AlOOH boehmita). Se obtuvo aproximadamente 2,5 g de producto por reacción posterior a la calcinación.

3.3.3.1 Síntesis de Pseudoboehmita (AlOOH)

Se basó en el método de Munhoz *et al* (2015), para ello se tomaron 2,5 mL de una disolución de 980 g/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se mezclaron con una disolución de alcohol polivinílico 12% m/v, esta mezcla se añadió gota a gota a una solución de hidróxido de amonio 28% m/v, se colocó dentro de un reactor y se dejó en reposo por 24 h a 130 °C. Posteriormente se filtró la muestra y se lavó durante la filtración con agua desionizada, el producto obtenido se dejó secar en el horno a 70 °C por 24 horas.

3.3.4 Síntesis del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se basó en el método de Venkatathri, Aswin (2004) y para el cálculo del material de partida se utilizó la composición del lote: $0.1\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:1,16\text{DPA}:45\text{H}_2\text{O}$. Se disolvió 3,58 g de AlOOH en 10 mL de agua desionizada y se agregó 5,75 g de H_3PO_4 , esta mezcla se agitó vigorosamente y continuando con la agitación se agregó 0,225 g de CoO , la pasta azul obtenida se dejó reposar durante una noche. De manera independiente se mezcló 3,52 g de DPA con 10 mL de agua desionizada y se agregó a la pasta azul en agitación constante. El gel obtenido se transfirió a un frasco de teflón y se introdujo dentro del reactor de acero inoxidable, este se colocó a 180 °C por 48 horas, se enfrió el autoclave rápidamente y el

sólido obtenido se lavó con agua y se secó durante la noche a 110 °C. Se calcinó la muestra a 500 °C en presencia de aire por 24 horas.

*La pseudoboehmita utilizada en esta síntesis fue sintetizada previamente y se describe en el apartado siguiente.

Para la síntesis del $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ a partir de DAAI se realizaron los cálculos de la cantidad requerida de la fuente de aluminio basado en los resultados de FRX y el estudio de fases por DRX, para este material se utiliza pseudoboehmita como material de partida por lo que se decidió utilizar DAAI-1 a 300 °C (AlOOH boehmita). Se obtuvo aproximadamente 2,1 g de producto por reacción posterior a la calcinación.

3.3.4.1 Síntesis de Pseudoboehmita (AlOOH)

Se basó en el método de Munhoz *et al* (2015), para ello se tomaron 2,5 mL de una disolución de 980 g/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se mezclaron con una disolución de alcohol polivinílico 12% m/v, esta mezcla se añadió gota a gota a una solución de hidróxido de amonio 28% m/v, se colocó dentro de un reactor y se dejó en reposo por 24 h a 130 °C. Posteriormente se filtró la muestra y se lavó durante la filtración con agua desionizada, el producto obtenido se dejó secar en el horno a 70 °C por 24 horas.

3.3.5 Síntesis del zeotipo $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$

Se basó en el método de Ulagappan, Frei (2000) y el cálculo de las proporciones iniciales se realizó según la composición del lote: Al_2O_3 : P_2O_5 : TEA: $0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$: $40\text{H}_2\text{O}$. Se mezcló la mitad del H_2O (7,2 g) con 2,04 g Al_2O_3 , de manera independiente se mezcló 3,92 g de H_3PO_4 y 0,323 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en la otra mitad del H_2O (7,2 g). Los dos sistemas acuosos se mezclaron por separado, posteriormente se añadió el la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ gota a gota a la suspensión aluminio en agua. La mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 20 minutos hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Seguidamente se agregó 2,02 g de $\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_3)_3$ gota a gota, y el gel se homogenizó durante

30 minutos más. Se transfirió el gel resultante al recipiente de teflón que se introdujo en el reactor de acero inoxidable. Este reactor se colocó en la mufla a 175 °C durante 24 horas. El sólido obtenido se lavó con agua y se separó por decantación y finalmente se secó a 110°C durante una noche.

Para la síntesis de $\text{FeAlPO}_4 \cdot 5$ a partir de DAAI se realizó el cálculo de la cantidad de aluminio de acuerdo a los resultados de FRX y se eligió el DAAI-1 a utilizar de acuerdo al estudio de fases por DRX, para esta síntesis se parte de Al_2O_3 por lo que se partió de DAAI-1 a 1100 °C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Se obtuvo aproximadamente 1,0 g de producto por reacción.

3.3.5 Síntesis Zeolita A

Se basó en el método de Xu *et al* (2007), se tomaron 40 mL de agua desionizada y se añadieron 0,362 g de hidróxido de sodio, se mezcló suavemente hasta completar la disolución del NaOH. De esta disolución se tomaron dos volúmenes igual en recipientes de polipropileno; a la primera mitad se le añadió 4,12 g de aluminato de sodio, se colocó la tapa y se agitó suavemente hasta que desapareciera la turbidez; a la segunda mitad se añadió 7,74 g de metasilicato de sodio, se colocó la tapa y se agitó suavemente hasta la desaparición de la turbidez. Finalmente estas dos soluciones se mezclaron rápidamente añadiendo la disolución de metasilicato sobre la de aluminato hasta la obtención de un gel, una vez formado el gel se tapó el frasco y se agitó hasta homogenizar. Se obtuvo 1,0 g de producto por reacción.

3.4 CARACTERIZACION DE LOS ZEOTIPOS SINTETIZADOS

La proporción de los elementos constituyentes en los productos fueron analizados por FRX, este sistema está provisto de un tubo de rayos X *Mini-X* marca *Amptek* que opera entre 10 kV - 40 kV y entre 5 μA - 200 μA , con un blanco de plata (Ag) cuya radiación impacta la muestra con un ángulo de 132.5 ° y un detector *XR-100 CR* marca *Amptek*, acoplado a un procesador digital con fuente de poder. La señal se recoge en una computadora en la cual se opera el programa *ADMCA* para desplegar el espectro de rayos X, los elementos metálicos que es posible determinar por esta técnica se encuentran dentro de un rango de energías

desde 1,48 KeV - 22,1 KeV (del aluminio a la plata), la identificación de las fases por DRX se realizó en el equipo XRD *Bruker D8 Advance*, a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido realizada con el equipo *HITACHI S-3700n* se llevó a cabo la observación y caracterización de los materiales, la porosidad dinámica se realizó a través de un monitoreo de la masa en un analizador de humedad *OHAUS™ MB35* y la determinación del área superficial se realizó por el método de BET.

3.5 CAPTURA DE AMONÍACO POR PARTE DE LOS ZEOTIPOS

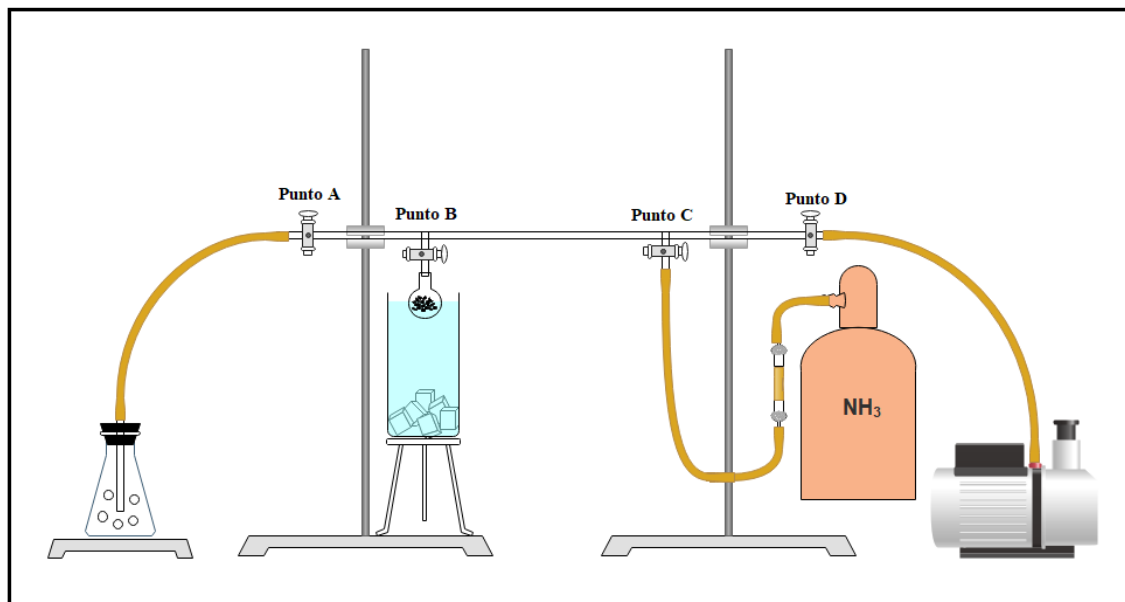
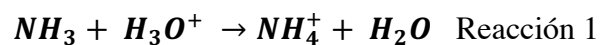
3.5.1 Pruebas cualitativas de captura de amoniaco

Se preparó una muestra de piña triturando pulpa y cáscara en un procesador eléctrico, de esta mezcla se tomaron aproximadamente 15,0 g y se colocaron en placas Petri de vidrio, se colocaron al aire libre y se dejaron durante un 24 horas hasta la aparición del llamado “mosquito de la fruta”, se contaron la cantidad de mosquitos presentes en cada una de las cajas Petri y se agregó 0,01 g de cada muestra, se dejó durante 7 horas más, se revisó nuevamente y se volvieron a contar los mosquitos, nuevamente se añadió 0,01 g de las muestras y se dejó durante 15 horas adicionales, en este punto se volvieron a contar los mosquitos y se dejó por 8 horas más expuestas al aire libre sin adicionar muestra y se contaron los mosquitos.. Se realizaron 6 repeticiones de esta prueba.

3.5.2 Pruebas cuantitativas de captura de amoníaco

Se armó el sistema como se muestra en la figura 10. Se colocó la muestra en un balón de fondo redondo 14/20 de 50 mL y se puso en el sistema, se aplicó vacío a través de la bomba conectada al punto D, la llave del punto A y la del punto C se encontraban cerradas, seguidamente se realizó el proceso de desgasificación de la muestra, se dejó enfriar al vacío, se aplicó nitrógeno y se volvió a pesar la muestra, se realizó de nuevo la desgasificación, se enfrió al vacío y se volvió a pasar nitrógeno al sistema. Seguidamente se sumergió la muestra en un baño refrigerante de Etanol/CO₂ y se abrió la llave del punto C para permitir el ingreso del amoníaco al sistema, la muestra se dejó durante 15 minutos en contacto con el amoníaco líquido y seguidamente se retiró del baño y se dejó que llegara a temperatura ambiente, donde se añadieron 10 mL de agua desionizada al balón. Finalmente

se trasvasó el contenido de la muestra a un erlenmeyer de 100 mL y se llevó a un volumen final de 50 mL, se añadieron 3 gotas de fenolftaleína y se realizó la valoración utilizando HCl 0,05 mol/L hasta el cambio de viraje de acuerdo a la reacción 1.



Elaborado por Bárbara Durán con fines ilustrativos

Figura 10. Montaje para la determinación cuantitativa de amoníaco.

Nota: En el anexo 1 se da una descripción más detallada de los equipos y reactivos utilizados en la sección experimental.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACION DE LOS DESECHOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE ANODIZADO DE ALUMINIO

Los desechos provenientes del proceso de aluminio, DAAI-1, tratados térmicamente se caracterizaron por SEM-EDX, esta técnica de espectroscopia de rayos X dispersivos de energía cuando se combina con la microscopía electrónica de barrido proporciona el análisis elemental de la muestra en estudio en áreas tan pequeñas como nanómetros de diámetro. El impacto del haz de electrones en la muestra produce rayos X característicos de los elementos presentes en la matriz, la detección de estos rayos X emitidos por la muestra permite calcular su composición elemental (Mutalib, Rahman, Othman, Ismail, Jaafar, 2017). Los resultados del análisis se tabularon en el cuadro 3.

Cuadro 3. Identificación de los elementos constituyentes de DAAI

Código de la muestra	Análisis de los elementos presentes en el desecho			
	Al (% m/m)	O (%m/m)	S (% m/m)	Otros (%m/m)
DAAI- 1 T.Amb (01-41-01-2014)	34,8	57,2	3,50	4,50
DAAI- 1 100 °C (01-42-01-2014)	35,3	56,9	3,45	4,35
DAAI- 1 300 °C (01-43-01-2014)	37,4	53,1	3,54	5,96
DAAI- 1 500 °C (01-44-01-2014)	40,8	50,6	3,92	4,68
DAAI- 1 700 °C (01-45-01-2014)	44,9	47,4	3,14	4,56
DAAI- 1 900 °C (01-46-01-2014)	47,8	45,2	1,64	5,36
DAAI-1 1100 °C (01-47-01-2014)	53,5	43,1	0,280	3,12

Los resultados muestran que el aluminio y el oxígeno son los elementos mayoritarios con porcentajes promedio de 42,1 % y 50,5 % respectivamente, seguidos del azufre que va desde aproximadamente el 3,50 % hasta el 0,30 %. Es posible que el aluminio se encuentre tanto como, hidróxidos, óxidos y sulfato dado que durante el proceso de anodizado de aluminio se utiliza ácido sulfúrico (15-20) % como electrolito durante la generación de la capa de óxido (Carranza, Montero, 2016) y la disposición de los desechos se hace neutralizando con hidróxido de sodio.

Adicional a los elementos tabulados anteriormente se identificó la presencia de otros metales que se encuentran en un porcentaje mucho menor como: C, Na, Si, P, Ar y Ca

indicados como otros, siendo el sodio el que se mantiene en mayor proporción y con una concentración prácticamente constante para todas las muestras, este sodio proviene del empleo de NaOH para neutralizar las aguas de los baños del anodizado.

El análisis indica que entre mayor temperatura aplicada a la muestra durante el tratamiento térmico se refleja una mayor cantidad de aluminio presente en la muestra y de manera concordante la cantidad de otros elementos como el oxígeno y el azufre van a ir disminuyendo (ver figura 11), esto se debe a que a mayor temperatura aplicada durante el tratamiento térmico mayor será la pérdida de compuestos volátiles, agua y dióxido de azufre proveniente del proceso de combustión de éste (Solís, Amado, 2003).

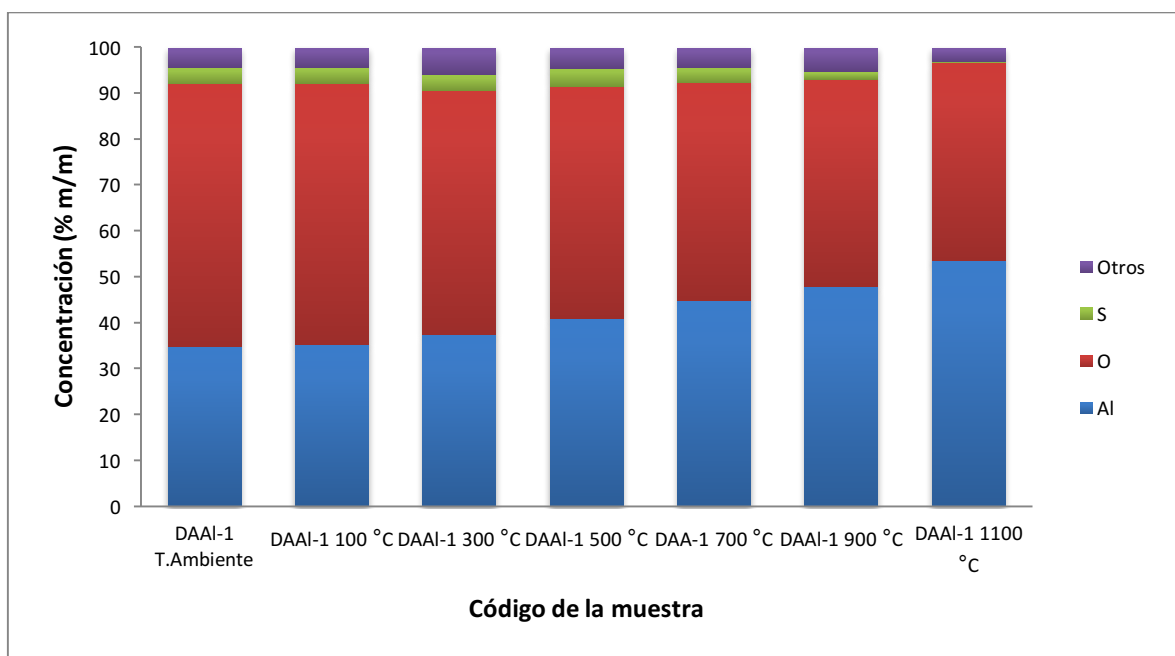


Figura 11. Análisis de los elementos presentes en DAAI por EDX-SEM

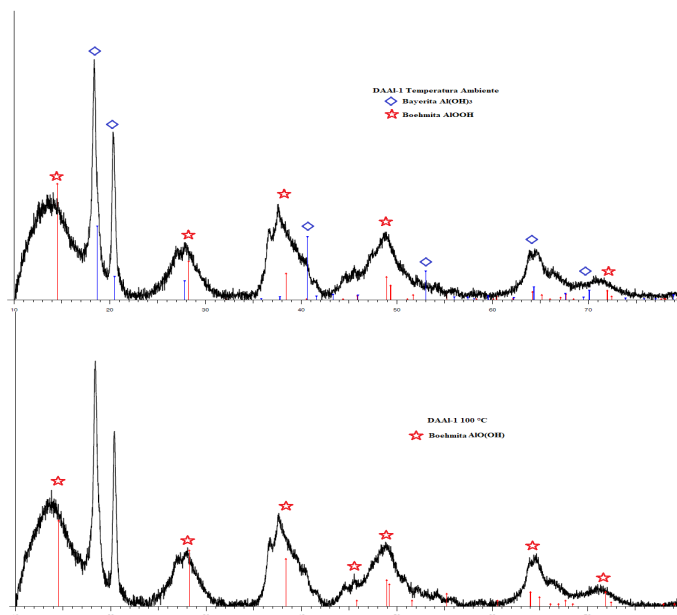
La difracción de rayos X es una metodología no destructiva que se utiliza para el análisis de diversos materiales, este método se basa en las interferencias ópticas producidas cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable con la longitud de onda de la radiación, los rayos X son irradiados sobre la muestra y estos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas de acuerdo a la ley de Bragg (ecuación 1), donde n corresponde a un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X (en Armstrong), d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Cullity, 1956).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \text{ Ecuación 1}$$

Dentro de este trabajo se utilizó la técnica de DRX para la identificación cualitativa de la composición mineralógica de muestras cristalinas. Los difractogramas de la figura 12 muestran que el desecho DAAI-1 a T. Ambiente hasta DAAI-1 a 900 °C presenta un comportamiento amorfo con picos poco definidos y ensanchados, en DAAI-1 a 1100 °C se evidencia un comportamiento más cristalino, lo que indica que a mayor temperatura y de manera paulatina se promueve un reacomodo de los átomos en los distintos planos cristalinos y como resultado se obtiene un incremento en el área de los picos (Fillali, 2015). Este comportamiento cristalino se debe a que existen un mayor número de átomos que se encuentran en fase lo que resulta en una interferencia constructiva y la obtención de picos más finos, de acuerdo a la ecuación de Scherrer (ver ecuación 2) al haber una disminución considerable en el ancho del pico se va a contar con un incremento del tamaño del cristalito (Cejka, van Bekkum, Corma, Schuth, 2007).

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \text{ Ecuación 2}$$

Donde τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalito), K es un factor de forma adimensional que se acerca al valor 0,9 pero varía con la forma real de cada cristalito, λ corresponde a la longitud de onda de los rayos X, B es la amplitud angular del pico de difracción y θ es el ángulo de difracción de Bragg (Patterson, 1939).



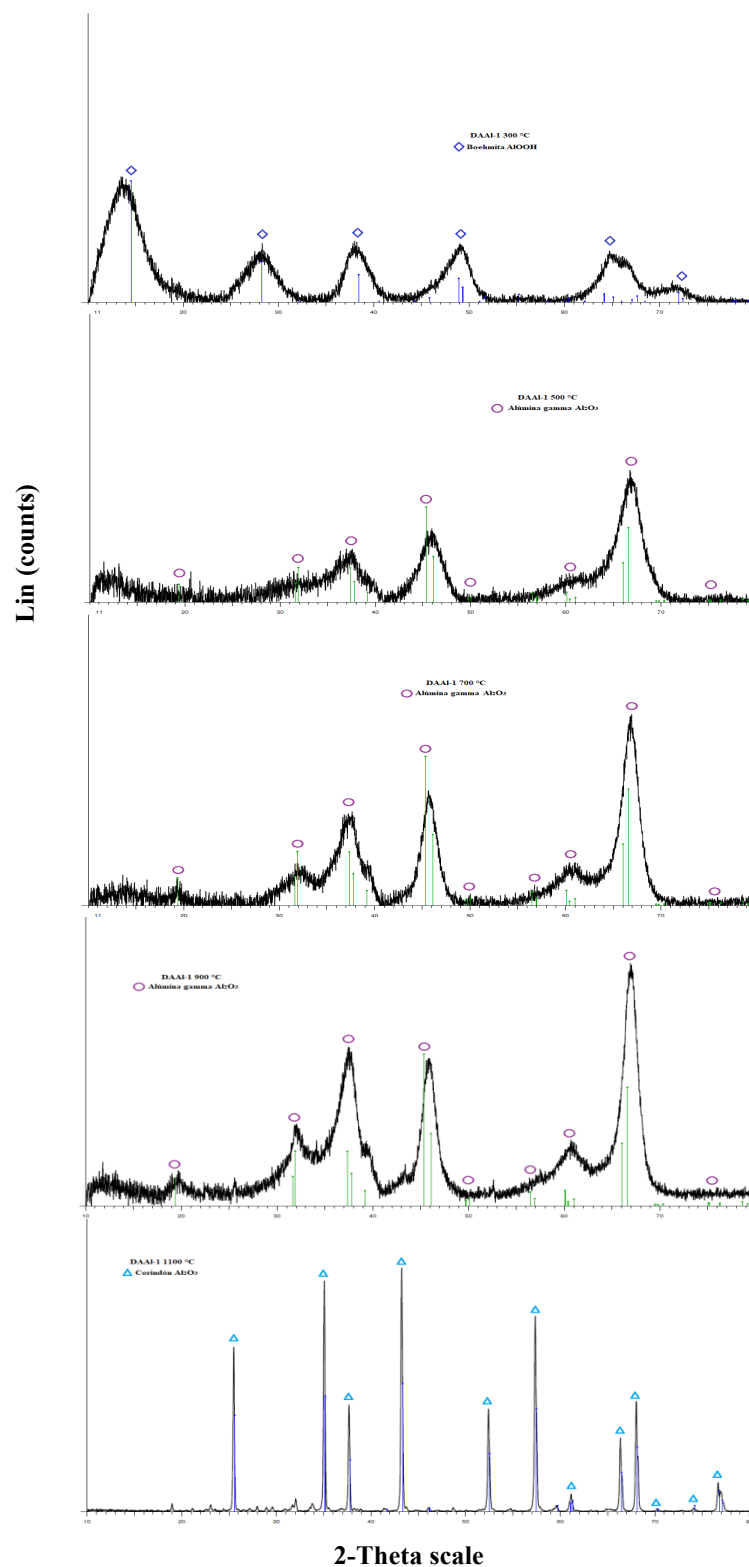
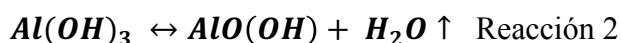


Figura 12. Difractogramas de los residuos DAAI-1 tratados a T. Ambiente, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C (véase de manera descendente).

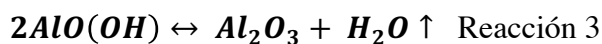
El DAAI se analizó por el método de termogravimetría para identificar las transiciones de fases del aluminio posterior al tratamiento térmico descrito anteriormente. El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico que permite medir la variación de la masa de una muestra a lo largo de un tiempo conforme cambia la temperatura bajo una atmósfera controlada (Chen, 2016). En la figura 13 se resume los resultados del análisis termogravimétrico.

El difractograma para DAAI-1 a T.Ambiente y DAAI-1 a 100 °C donde se compara con los patrones 01-072-0359 nos revela la presencia de boehmita y se cuenta con la presencia de otra fase cuyos picos principales coinciden con el patrón 01-077-0250 por lo que se aproxima a la bayerita. En la figura 13 se observa que para ambas muestras DAAI-1 a T. Ambiente y DAAI-1 a 100 °C el comportamiento es muy similar, con unas importantes pérdidas de peso de aproximadamente el 35 % del peso inicial, estas eliminaciones son debidas a la exclusión del agua depositada en los poros del material (Contreras-Bustos, Rosas-Cedillo, Ruiz-García, 2003).

Para DAAI-1 a 300 °C se cuenta con una diferencia de comportamiento del material, la pérdida de peso se debe a cambios estructurales al pasar del $Al(OH)_3$ al $AlO(OH)$ de acuerdo a la reacción 2, se pierde cerca de un 25 %, respecto al peso inicial de la muestra, en la curva se evidencia un comportamiento más gradual donde se da una primera pérdida de peso cercano al 15 % antes de los 250 °C y una segunda pérdida de alrededor del 10 % a los 500 °C.



En el difractograma (figura 12) correspondiente a DAAI-1 a 300 °C se realiza una comparación con el patrón 01-072-0359 y se muestra únicamente la presencia de boehmita. El análisis de TGA para DAAI-1 a 500 °C y DAAI-1 a 700 °C evidencia un comportamiento muy similar entre ambas, mostrando una única pérdida considerable de peso cercana al 20 % acorde al peso inicial debido a la transformación de boehmita a γ -alúmina, donde se da la deshidratación del $AlO(OH)$ de acuerdo a la reacción 3 (Fillali, 2015):



Los difractogramas correspondientes a DAAI-1 a 500 °C, DAAI-1 a 700 °C y DAAI-1 a 900 °C muestran una comparación con el patrón 01-074-4629 donde los picos principales

corresponden a alúmina gamma. El TGA del DAAI-1 a 900 °C muestra una pequeña pérdida del peso de un 6,96 % el cual puede deberse transformaciones de otras fases contaminantes que no fueron identificadas en el análisis de DRX y no corresponde a cambio de fase del material

El difractograma de DAAI-1 a 1100 °C muestra la presencia de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), patrón 01-010-0173, que es la forma cristalina estable del óxido de aluminio, el TGA muestra una pérdida de peso prácticamente despreciable que se debe principalmente al reacomodo de átomos y de carácter cristalográfico y no estructural (Contreras-Bustos *et al*, 2003).

*Los resultados de TGA de cada una de las muestras se presentan en el anexo 4.

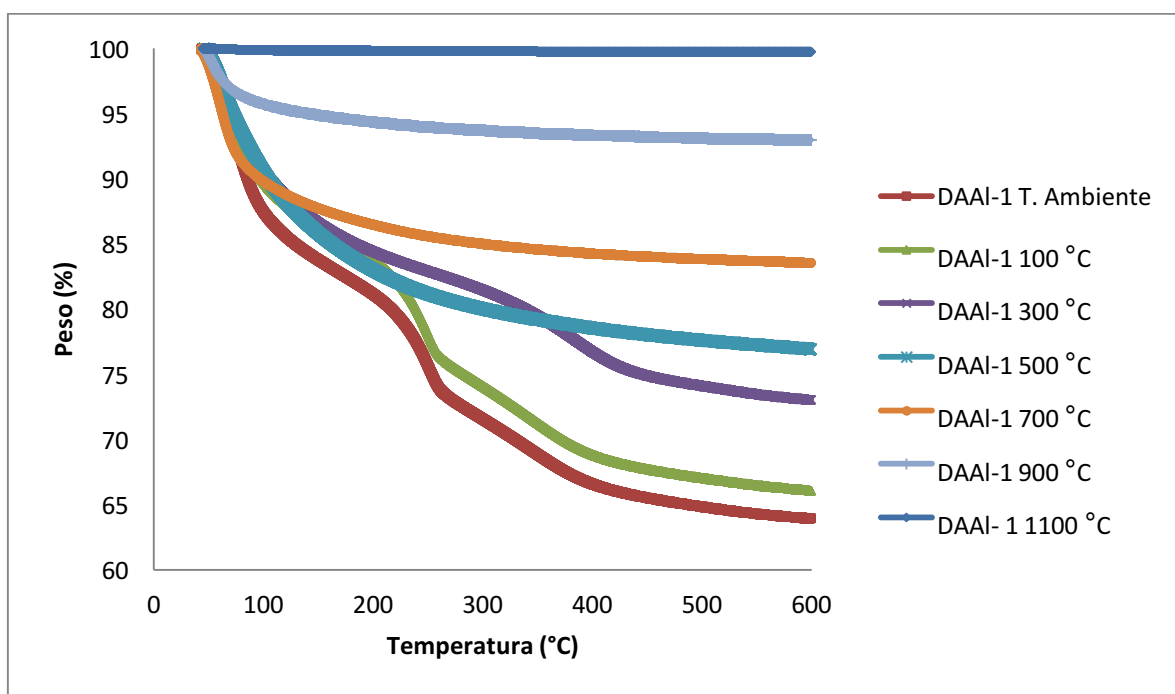
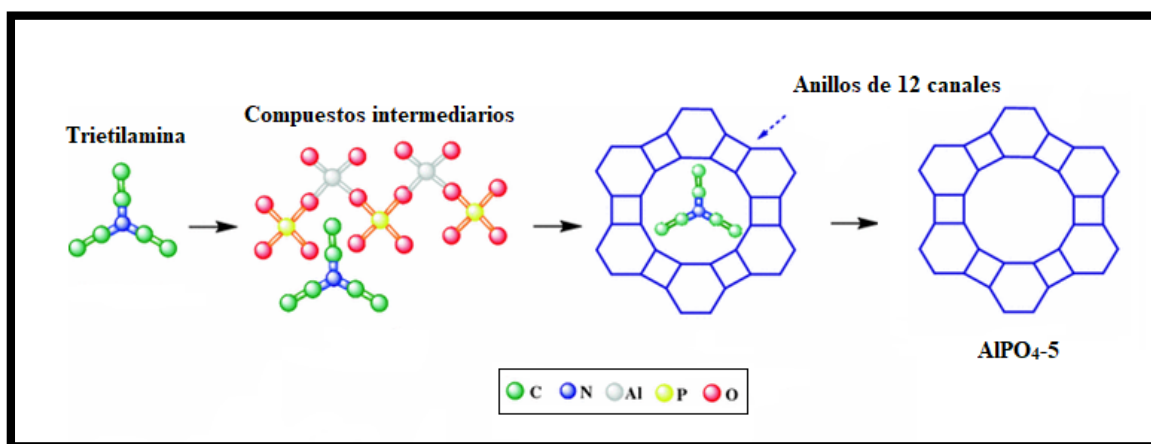


Figura 13. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) del DAAI-1

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOTIPOS TIPO $\text{AlPO}_4\text{-X}$ SINTETIZADOS Y ZEOLITA A

4.2.1 Síntesis y caracterización del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$

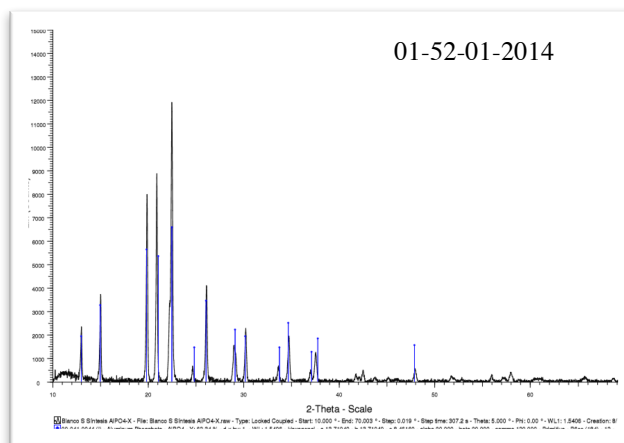
La síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ mediante el proceso hidrotermal que se ejemplifica en la figura 14 utiliza como fuente de aluminio triisopropilato de aluminio, para no discrepar tanto de la composición de la fuente de aluminio se realizó la síntesis a partir de los desechos del proceso de anodizado de aluminio que fueron sometidos previamente al proceso térmico y se mezcló con alcohol isopropílico. La amina utilizada (trietilamina) y los demás compuestos intermediarios se mantuvieron acorde a la síntesis descrita en la literatura.

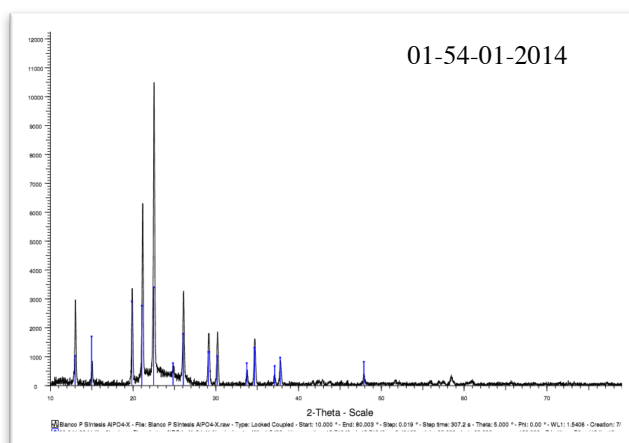
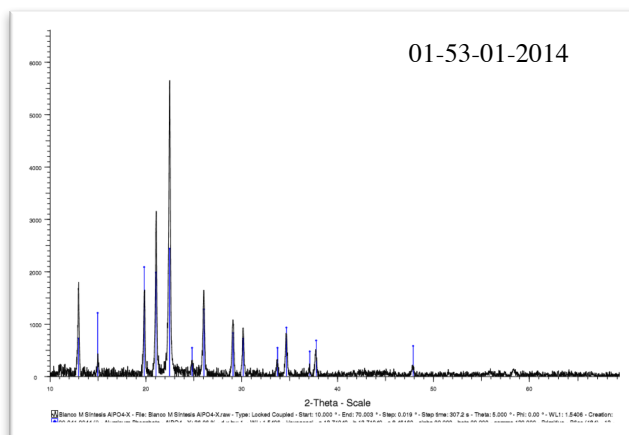


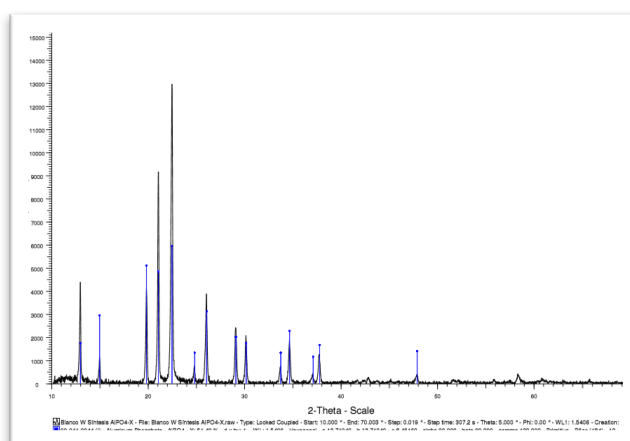
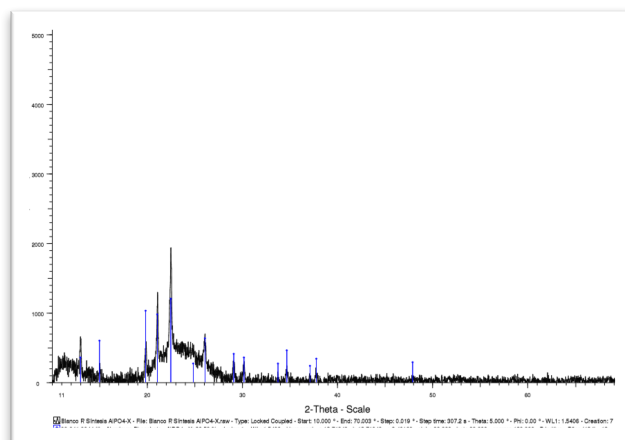
Tomado de: (Kalbasi, Izadi, 2013)

Figura 14. Esquematización del proceso de síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Para mostrar la validez de la metodología empleada se llevó a cabo la reproducción la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ de acuerdo a lo descrito en la literatura y utilizando como fuente de aluminio triisopropilato de aluminio para asegurar que bajo esta metodología es posible obtener el producto deseado. Los productos se caracterizaron por las técnicas de FRX, DRX y BET y porosidad dinámica.







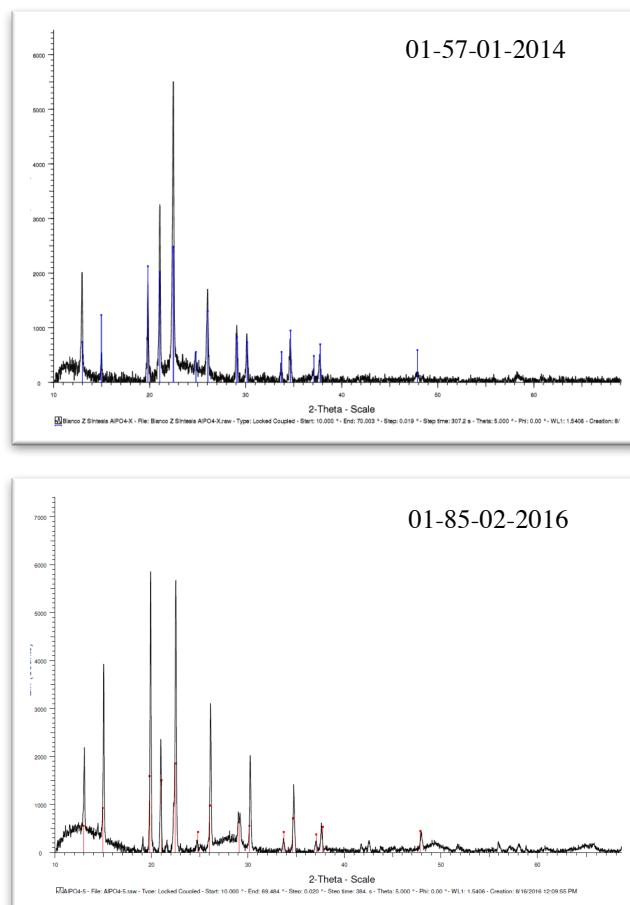
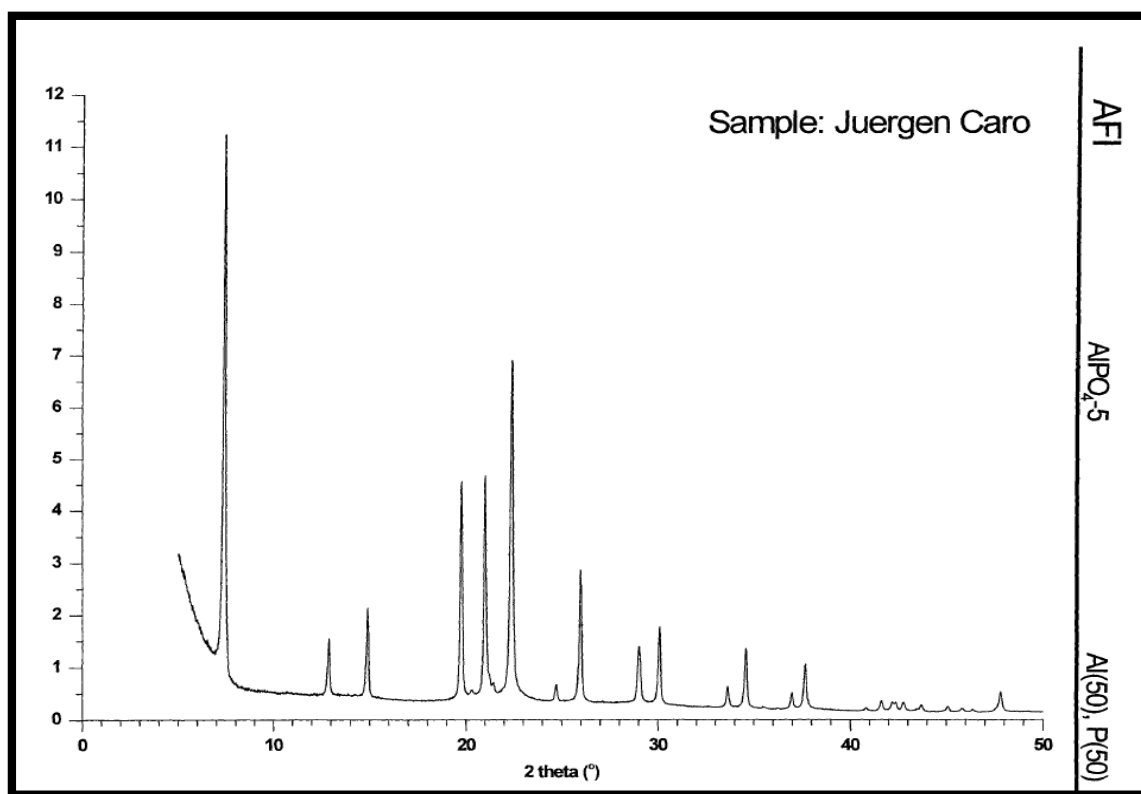


Figura 15 Difractogramas de los productos de la reproducción de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Las muestras 01-51-01-2014, 01-53-01-2014, 01-55-01-2015, 01-57-01-2014, 01-56-01-2014 y 01-85-02-2016 corresponden a réplicas de la síntesis descrita por Yu (2008), mientras que la muestra 01-52-01-2014 se realizó una variación de la metodología que consistió en que no se realizó el proceso de calcinación al finalizar la recuperación del producto, la muestra 01-50-01-2014 una vez completado el proceso de cristalización se realizaron los lavados utilizando etanol en lugar de agua y finalmente la muestra 01-54-01-2014 corresponde a la mezcla de varios procesos de síntesis. Estas variaciones a la metodología estandarizada se realizaron para determinar la afectación de estos procesos en la obtención del producto deseado.

Los difractogramas indican que en todos los casos anteriores el producto corresponde a $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en comparación con el patrón 00-041-0044 (figura 15) cuyas reflexiones características en $d = 11,90, 5,93, 4,48, 4,24, 3,96, \text{ y } 3,42 \text{ \AA}$ coinciden con el patrón de

difracción experimental del compuesto puro $\text{AlPO}_4\text{-5}$ como se aprecia en la figura 16 (Caro, Girnus, 2001).



Tomado de: (Caro, Girnus, 2001)

Figura 16. Patrón de difracción de rayos X en polvo del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Se repitió nuevamente el proceso de síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (01-98-02-2018) con triisopropilato de aluminio como fuente de aluminio y se comparó con el patrón de polvo de la estructura tipo AFI (Baerlocher, McCusker, 2020), donde se prueba que corresponde a este zeotipo (figura 17).

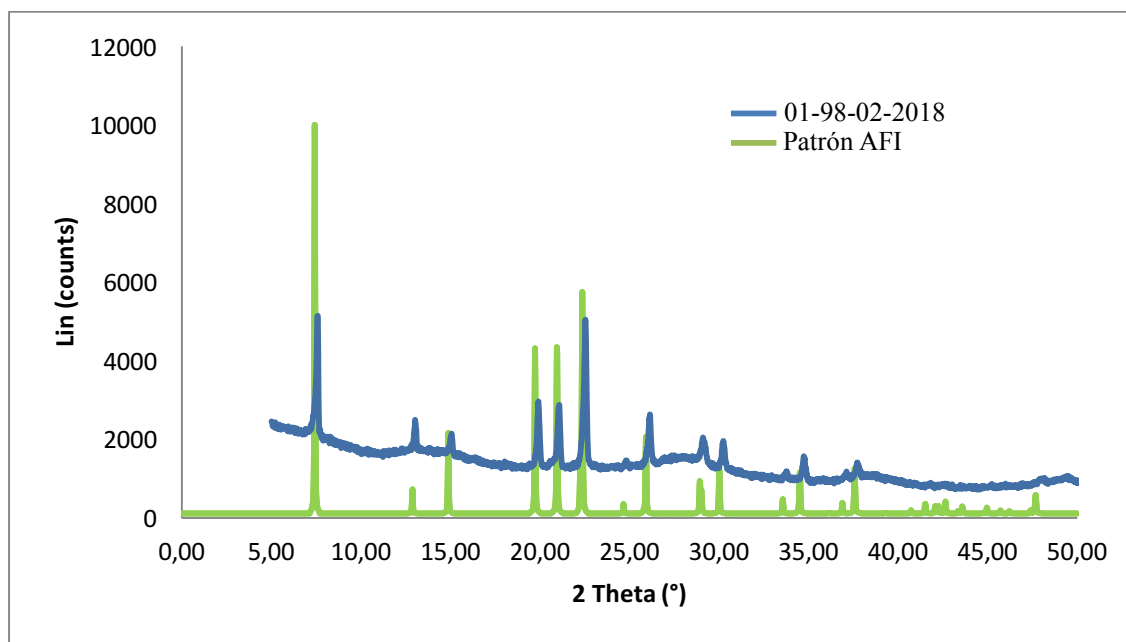


Figura 17. Difractogramas de los productos de la reproducción de la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Los resultados de FRX del cuadro 4 muestran una razón de $\text{Al/P} = 1$ concordando con lo descrito en la literatura para estos productos (Xu *et al*, 2007).

Cuadro 4. Resultados de FRX para los productos de la reproducción de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Código de las muestras	Fuente de aluminio	Proporción de elementos	
		Al (% m/m)	P (% m/m)
01-50-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	49,21	50,79
01-51-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	46,85	53,15
01-52-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	48,37	51,63
01-53-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	49,99	50,01
01-54-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	50,22	49,78
01-55-01-2016	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	53,48	46,62
01-56-02-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	49,14	50,86
01-57-01-2014	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	53,80	46,20
01-98-02-2019	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	55,59	44,41

El área específica del material fue determinada utilizando la ecuación BET (figura 18) y se obtuvo un resultado de $285,6 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor concuerda con lo esperado de que el producto posee una significativa área superficial debido al proceso térmico al que fue expuesta con la calcinación ($600 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que asegura la eliminación de partículas de agua y de TEA que puedan ocupar los poros del zeotipo sin que se dañe la estructura cristalina del zeotipo (Murayama, Okajima, Yamaoka, Yamamoto, Shibata, 2006), la importancia de esta determinación se debe a la finalidad para la cual se utilicen los productos, para el caso de los zeotipos, estos poseen cualidades para ser utilizados como adsorbentes y/o catalizadores (Bandura, Franus, Józefaciuk, Franus, 2015) (Correa *et al*, 1996), y por ser operaciones de contacto es requerido que tengan un gran área superficial para proveer una mayor interacción (Contreras-Bustos *et al*, 2003).

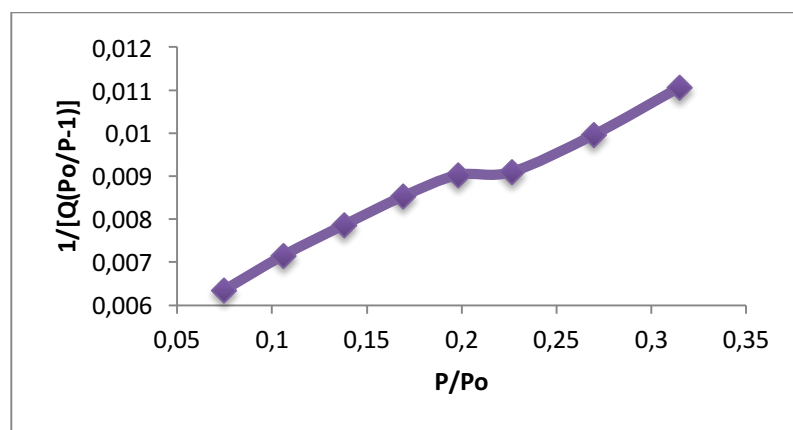


Figura 18. Isoterma de adsorción de N_2 a 295 K para el $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

La determinación de la cinética de secado consistió en la remoción de agua por la evaporación de mediante la aplicación de un flujo de calor, utilizando una balanza de humedad (Ulate, 2013). La figura 19 se muestra la curva de secado del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en su forma cruda, para el caso de este zeotipo se observa un comportamiento lineal durante los primeros 81 minutos de análisis (hasta el punto marcado en el gráfico), esta linealidad se calculó tomando los pares de datos de tiempo y de masa cuya correlación con un r_p de Pearson sea igual a 0,999 (Ulate-Segura, Mata-Segreda, 2014), el comportamiento lineal representa la porción de agua poco ligada o agua que se comporta como un líquido libre en la superficie del sólido, una vez que se llega al punto crítico x_c , la velocidad de secado

disminuye a medida que el sólido se acerca al contenido de humedad en equilibrio para la temperatura evaluada (Ulate, 2013).

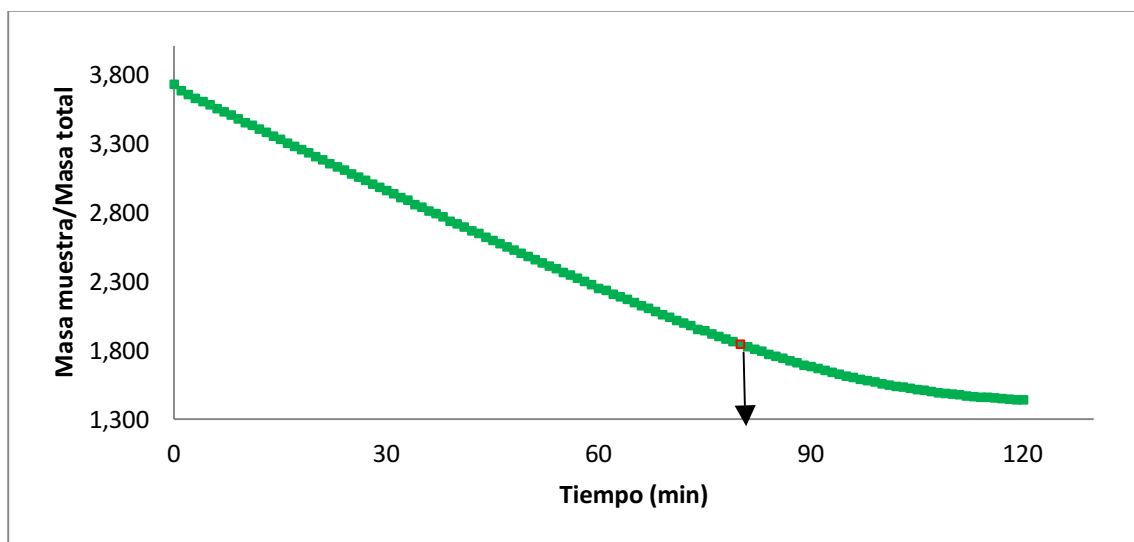


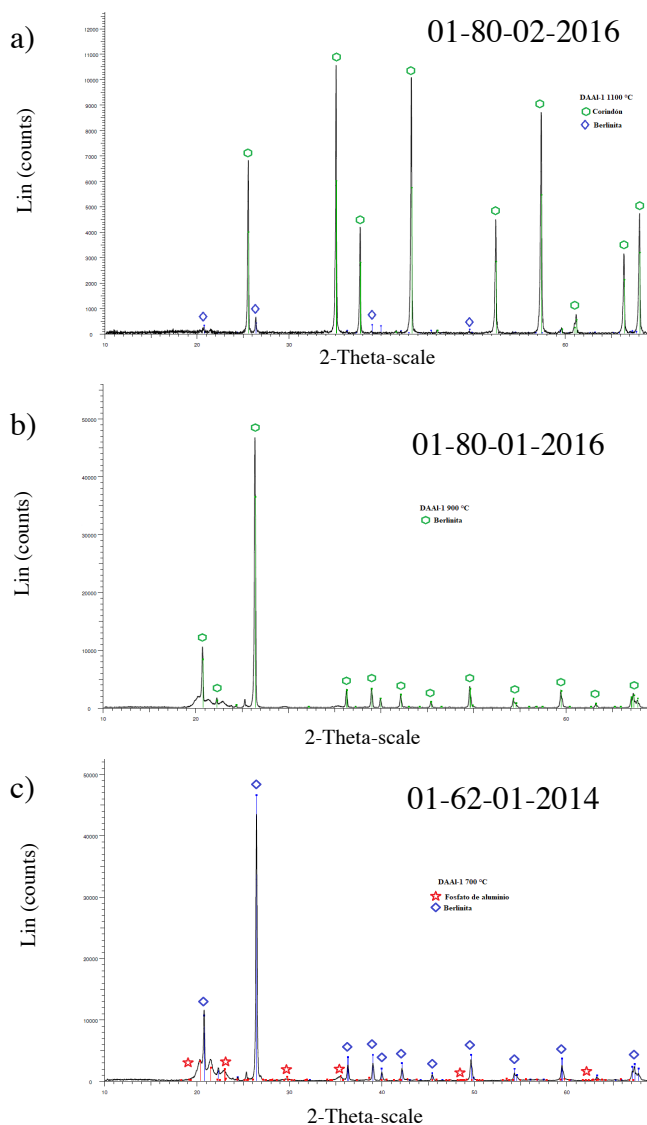
Figura 19. Datos crudos para la curva de secado de AlPO₄-5 a 50 °C

El valor de la fracción crítica para el AlPO₄-5 es de $x_c=0,85$, este parámetro se utiliza para determinar la porosidad dinámica de los materiales; valores de x_c altos indican que la parte de secado de rapidez constante será mayor a la rapidez decreciente, por tanto, el agua posee una alta difusibilidad a través del sólido y la mayor parte del agua no es combinada (agua que no está estrechamente ligada al sólido); además, que los poros del material son amplios, presentan una baja tortuosidad, una alta permeabilidad y disparidad por el agua. Estos valores se asocian con una baja cristalinidad, ya que el carácter amorfo suele asociarse a una mayor porosidad (Ulate, 2013). El AlPO₄-5 se caracteriza por presentar un tipo de poro grande con un tamaño cercano a los 8 Å y además es un material poco afín por el agua, por lo que es de esperar valores altos de x_c (Serrano, 1993).

Como comparación de la porosidad de los zeotipos sintetizados se realizó el análisis a una muestra de Al₂O₃, para este material se obtuvo un valor alto de la fracción crítica de $x_c=0,91$, este resultado es consistente con lo esperado ya que es un material que no es afín con el agua y su tamaño de poro es más amplio por lo que el valor de la fracción crítica se espera sea mayor que para el AlPO₄-5 como se evidencia en dicho resultado.

De manera paralela se realizaron las síntesis del Zeotipo AlPO₄-5 a partir de los desechos DAAI-1 a T.Ambiente, 100 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C y 1100 °C. Los productos de

estas reacciones se analizaron por DRX y se obtuvo como resultado berlinita, AlPO_4 , (en comparación con el patrón 01-070-1041), los difractogramas se muestran en la figura 20 b) – g), ésta se caracteriza por ser la fase más estable y no porosa de todos los polimorfos de aluminofosfatos (Sun, Chao, 2013), cabe destacar que la berlinita obtenida presenta una alta pureza. Adicionalmente observamos la presencia de un fosfato de aluminio desconocido. La síntesis donde se empleó DAAI-1 a 1100 °C (figura 20 a)) no reaccionó y lo que observamos es el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



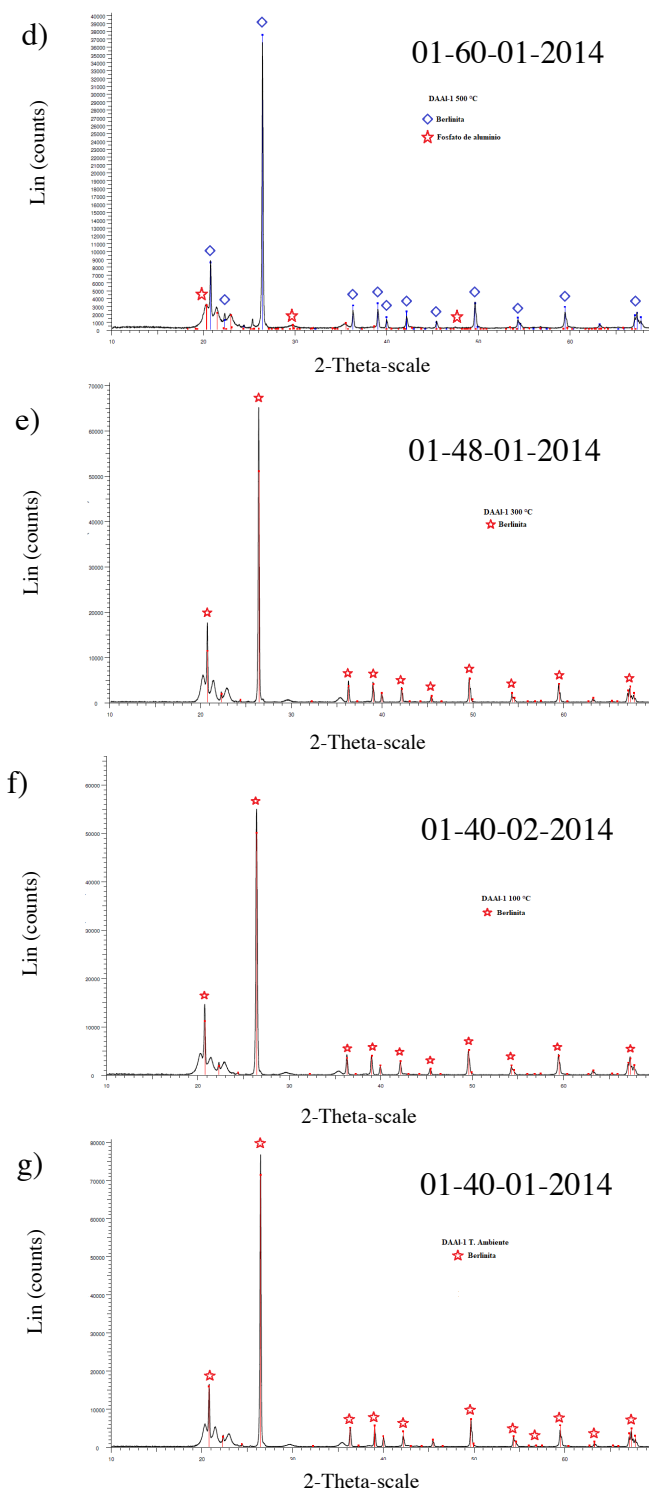


Figura 20. Difractogramas de los productos de la síntesis de AlPO_4-5 empleando como fuente de aluminio DAAI-1.

Se realizó el análisis de la proporción de los elementos presentes en los productos por FRX, la espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de análisis con carácter no

destrutivo que permite la determinación cualitativa y la concentración absoluta de los elementos químicos que conforman una determinada matriz. Los elementos detectados dependen del número atómico y de la energía del blanco secundario utilizado en la irradiación de muestras. La identificación de los elementos encontrados en una matriz se logra por el fenómeno de fluorescencia de los rayos X, el cual consiste en la emisión de rayos X característicos por cada uno de los elementos que han sido ionizados internamente por radiación electromagnética. Los elementos metálicos se encuentran dentro de un rango de energías desde 1,48 KeV hasta 22,1 KeV (Van Grieken, Markowicz, 1993). Para efectos de este trabajo se realizó el análisis de la proporción de elementos presentes en la muestra a través del método de parámetros fundamentales en comparación con un estándar y se asume que los elementos presentes corresponden al 100 % de la composición. En el anexo 3 se muestran los espectros de los resultados del análisis para cada una de las muestras.

Los resultados se resumen en el cuadro 5, donde se evidencia que los elementos medibles más significativos son el aluminio y el fósforo. A pesar de no obtener el producto deseado ($\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y en su lugar obtener la Berlinita (AlPO_4), al pertenecer ésta a la familia de los aluminofosfatos su composición está constituida fundamentalmente por estos dos elementos además del oxígeno (Burkov, Egorysheva, Kargin, Motchanyi, Shvanskii, 2002). Cuadro 5. Proporción de los elementos presentes en los productos $\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sintetizados utilizando DAAI-1.

Código de las muestras	Fuente de aluminio	Proporción de elementos	
		Al (% m/m)	P (% m/m)
01-40-01-2014	DAAI-1 T.Ambiente	53,45	46,55
01-40-02-2014	DAAI-1 100 °C	49,34	50,66
01-48-01-2014	DAAI-1 300 °C	49,07	50,93
01-60-01-2014	DAAI-1 500 °C	48,62	51,38
01-62-01-2014	DAAI-1 700 °C	48,26	51,74
01-80-01-2016	DAAI-1 900°C	50,00	50,00
01-80-02-2016	DAAI-1 1100°C	91,53	8,47

Las productos a partir de la fuente de aluminio DAAI-1 T.Ambiente a DAAI-1 900 °C da como resultado una razón de fósforo/aluminio = 1 que obedece a la alternancia de

tetraedros de Al y P en la estructura de acuerdo a la regla de Loewenstein y que conlleva a una carga estructural neutra (Serrano, 1993). La muestra 01-80-02-2016 cuenta con una cantidad muy superior de aluminio correspondiente al corindón como único producto.

La berlinita obtenida a partir de las síntesis anteriores se caracterizó por las diferentes técnicas, este material se conoce como un fosfato anhidro de aluminio (AlPO_4) análogo al cuarzo (Prado-Herrera, Garcia-Guinea, Crespo-Feo, Correcher, 2010) se determinó su área superficial dando un valor de $192,3 \text{ m}^2/\text{g}$, menor que el obtenido para el caso del $\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Y para el caso de la porosidad dinámica se obtuvo un valor de la fracción crítica de $x_c = 0,72$, lo que indica que el agua que se encontraba en la muestra no estaba directamente ligada al sólido, en este caso se puede deber a que la berlinita es un material no poroso, al no contar con cavidades internas donde se aloje el líquido el fragmento correspondiente a la determinación de la rapidez de secado del agua no combinada será mucho mayor que el agua combinada (Ulate, 2013). La presencia de berlinita en lugar del producto deseado se puede deber a diferentes variables, como la cantidad de agente promotor de la reacción (amina) utilizada como plantilla, la cual tiene una incidencia directa en la obtención del producto deseado y no una fase no porosa (Serrano, 1993), otra de las razones se debe a las temperaturas relativamente altas (180°C) y largos tiempos a las cuales se lleva a cabo el proceso de cristalización, ya que se da pie a una transformación del $\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ya formado en una fase termodinámicamente más estable como lo es la berlinita (Girnus, Jancke, Vetter, Richter-Mendau, Caro, 1995).

Al no obtenerse el $\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se decidió realizar modificaciones al método, donde se mantuvieron las mismas condiciones de cristalización y de recuperación del producto y se varió la composición inicial del lote. Primero se probó la síntesis variando la composición de la fuente de aluminio como se resume en el cuadro 6.

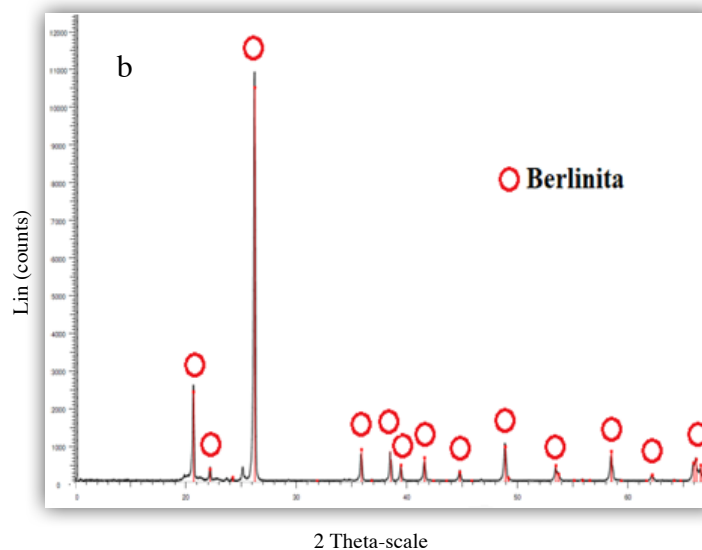
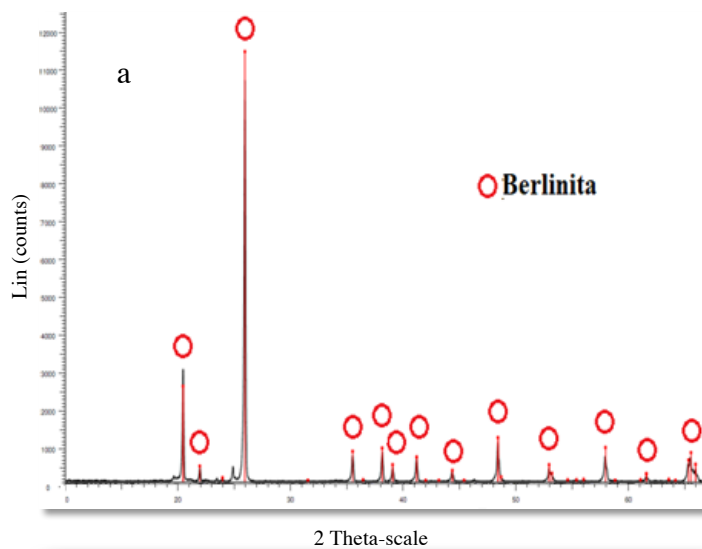
Cuadro 6. Variación de la fuente de aluminio utilizada en la síntesis del $\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Fuente de aluminio	a	DAAI-1 T.Ambiente : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
	b	DAAI-1 T.Ambiente sin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
	c	DAAI-1 T.Ambiente : $1.5 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}$

d

DAAI-1 T.Ambiente : 0.5 C₃H₈O

Los difractogramas (figura 21) muestra que para todos los casos anteriores se obtuvo como producto berlinita (patrón 01-071-1041) y para el caso del producto de síntesis donde se utilizó como fuente de aluminio DAAI-1 T.Ambiente:1.5 C₃H₈O además de berlinita (patrón 01-071-1041) se observa un fosfato de aluminio no identificado. La FRX da como resultado una relación de P/Al de 1:1 para todos los casos anteriores.



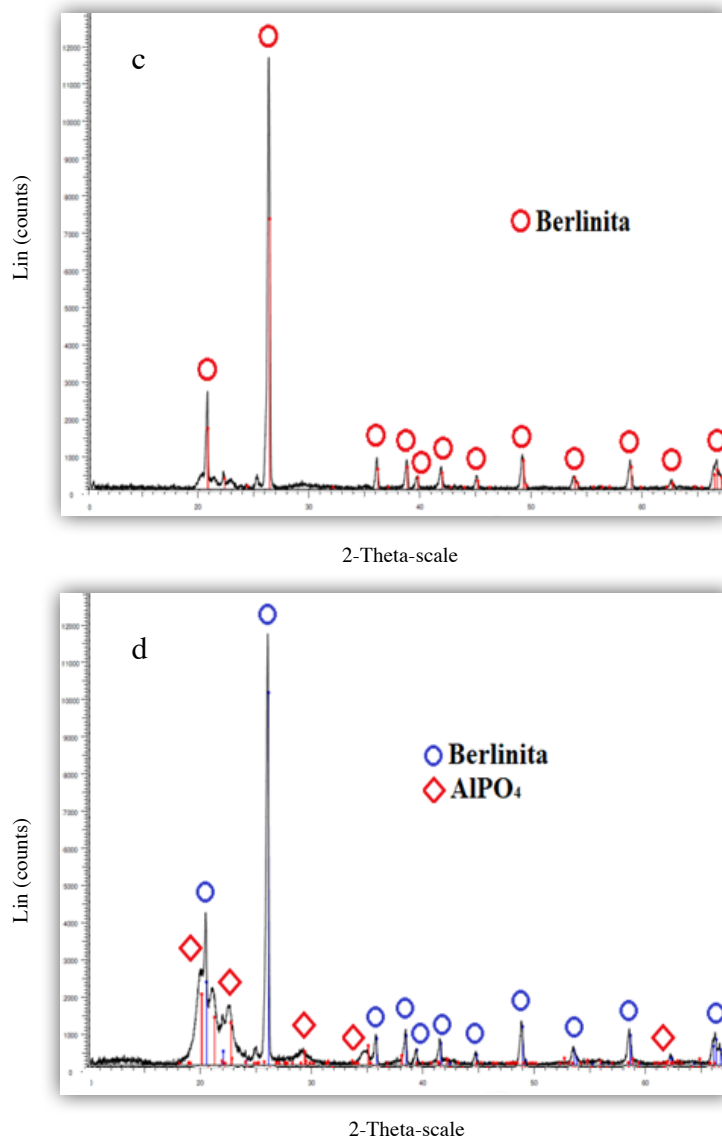


Figura 21. Difractogramas de los productos de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ empleando como fuente de aluminio los DAAI-1 a T.Ambiente mezclado con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ en distintas proporciones.

También se realizaron pruebas variando la cantidad de ácido fluorhídrico, la función de éste durante el proceso de síntesis consiste en regular el pH durante la formación del gel en (Kalbasi, Izadi, 2013) así como una incidencia directa en el tamaño de los cristales del producto (Zhu *et al*, 2001) dado que acorta los tiempos de cristalización para dar con cristales más grandes (Girnus *et al*, 1995). Se realizó la síntesis sin añadir el HF (figura 22 *a*) y la caracterización del producto por DRX dio como resultado corindón y berlinita

patrón 01-070-5679 y 01-075-1072 respectivamente y la repetición de la reacción a partir de DAAI a 1100 °C (figura 22 *b*), el análisis de DRX mostró la presencia de corindón. En los casos anteriores, la fuente de aluminio DAAI-1 a 1100 °C mezclada con C_3H_8O se colocó en reflujo en medio básico previo al proceso de síntesis.

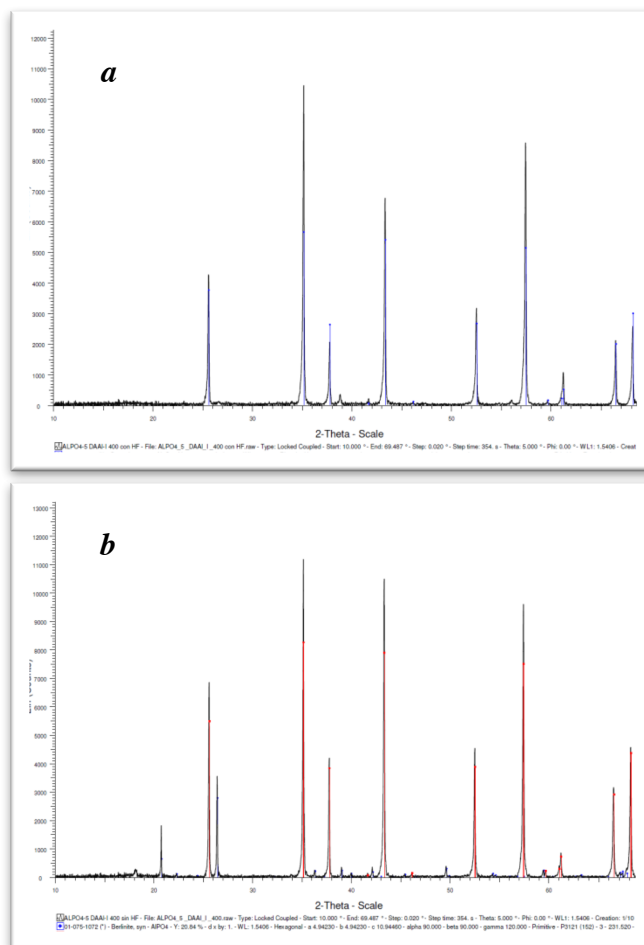


Figura 22. Difractogramas para productos de la síntesis de $AlPO_4-5$ a partir de DAAI-1 a 1100 °C en medio básico.

Los resultados de FRX indican una proporción de Al de alrededor de 13:1 respecto al fósforo debido al producto obtenido que corresponde básicamente a óxido de aluminio.

Adicionalmente se realizó la síntesis del $AlPO_4-5$ basado en otra metodología de Ulagappan, Frei (1999), este método utiliza como fuente de aluminio Al_2O_3 , por tanto se sustituyó la fuente de aluminio por el DAAI-1 a 1100 °C y se obtuvo como producto

principal corindón en comparación con el patrón 00-046-1212 y berlinita como subproducto de acuerdo al patrón 00-010-0423 (figura 23).

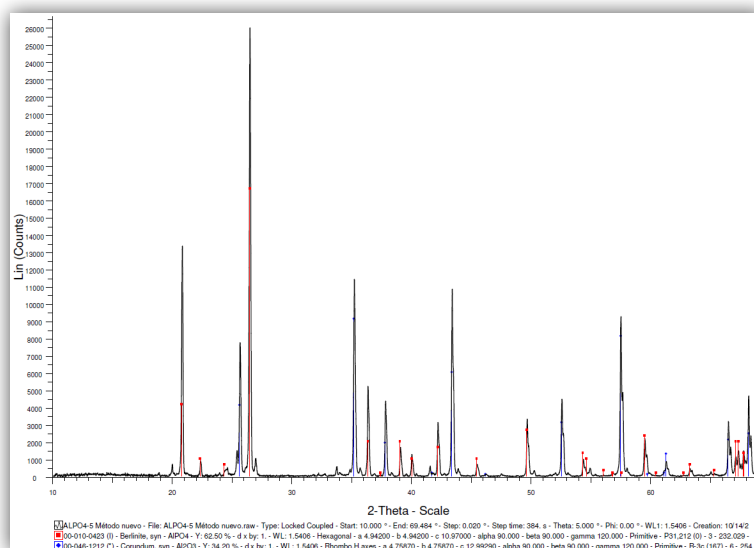


Figura 23. Difractograma del producto de la síntesis según el método de Ulagappan, Frei (1999) utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 1100 °C.

Además de las pruebas mencionadas se realizaron una serie de modificaciones a la metodología que consistían en la variación de la cantidad de amina utilizada en la síntesis, el reactor utilizado, el horno donde se llevó a cabo la cristalización y en la calcinación del producto, sin embargo, no fue posible llevar a cabo las caracterizaciones por DRX debido a que el equipo se encontraba fuera de servicio.

Finalmente se realizó una última modificación y se codificó como 01-98-01-2018, que consistió en que previo al proceso de síntesis del $\text{AlPO}_4\cdot 5$ utilizando DAAI-1 a 700 °C como fuente de aluminio, éste se reflujo con alcohol isopropílico en medio básico, con el fin de obtener isopropilato de aluminio *in situ*. Además al reflujo se evita la pérdida de disolvente durante el proceso. La caracterización por DRX demuestra que el producto obtenido coincide con el $\text{AlPO}_4\cdot 5$ como se muestra en la figura 24, en comparación con el patrón de polvo de la estructura tipo AFI (Baerlocher, McCusker, 2020). Se presentan otros picos que no pudieron ser identificados.

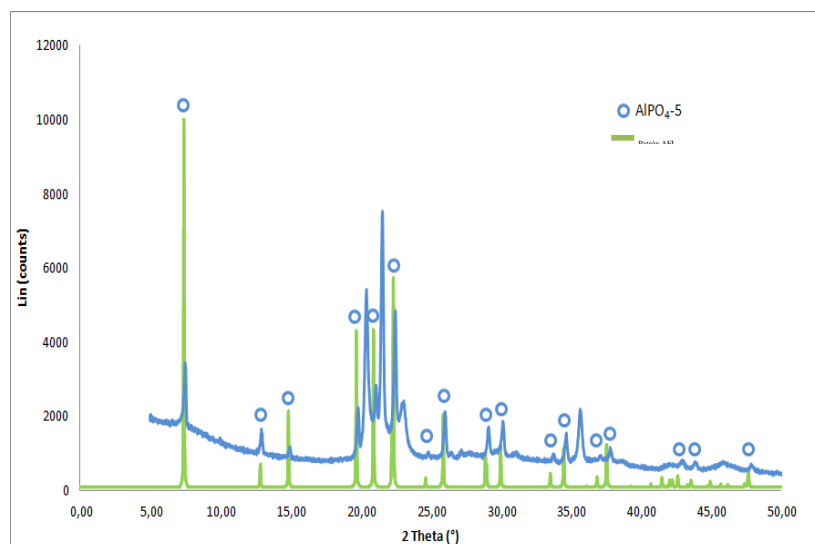


Figura 24. Difractograma del producto de la síntesis de AlPO₄-5 utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 a 700 °C.

Esta muestra se caracterizó por FRX, donde se comprueba la presencia de aluminio y fósforo como principales constituyentes del producto con un valor de Al=52,80 y P=47,20, dando una relación de 1.3:1 cercana al resultado esperado de 1:1 Al/P. La determinación de su área superficial por fisisorción de nitrógeno dio como resultado 214,0 m²/g, lo cual es de esperar, dado que las zeolitas sintéticas presentan áreas superficiales más altas que las naturales cuyos valores promedio de área superficial rondan los 25 m²/g (Bandura *et al*, 2015) (Montes-Luna *et al*, 2015) y un valor de la fracción de secado de 0,83 lo que indica una difusión más rápida del agua a través del material debido a su porosidad (Ulate-Segura, Mata-Segreda).

La figura 25 muestra los resultados del análisis morfológico del zeotipo AlPO₄-5 (01-98-01-2018) por microscopía electrónica de barrido, esta técnica consiste en la producción de imágenes de alta resolución como resultado de la interacción de un haz de electrones con la materia, se requiere llevar a cabo la aceleración de los electrones mediante una diferencia de potencial y al ionizar la muestra se lleva al desprendimiento de electrones y la producción de los rayos X. La micrografía *a* corresponde a una imagen general en la que se aprecia el aspecto pulverulento de la muestra, constituido por partículas de tamaño inferior a 50 µm pero que cuando se aglomeran entre sí pueden originar granos de mayor tamaño que superan los 300 µm como se aprecia en las fotos *c* y *d* (Fillali, 2015) con una forma más elíptica (Venkatathri, Aswin, 2004).

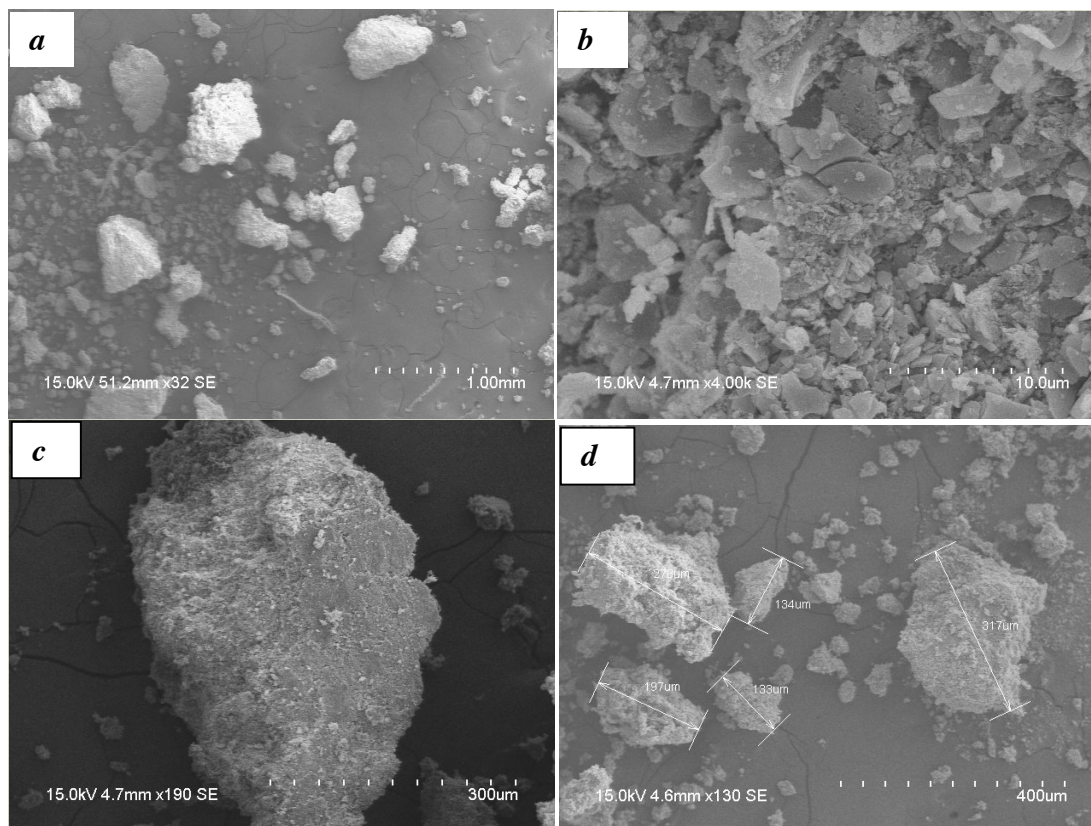


Figura 25. Micrografías del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAI-1 a 700°C con un aumento de *a.* 1,00 mm *b.* 10,0 μm , *c.* 300 μm y *d.* 400 μm .

4.2.2 Síntesis y caracterización del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$

La síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ parte de hidróxido de aluminio como fuente de aluminio, por lo que se sustituyó por el DAAI-1 tratado térmicamente a 300°C y el DAAI-1 sin tratamiento térmico (DAAI-1 T.Ambiente) basado en los resultados de DRX.

La DRX (figura 26) indica la presencia de un aluminofosfato (patrón 00-047-0724) pero éste no coincide con el $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

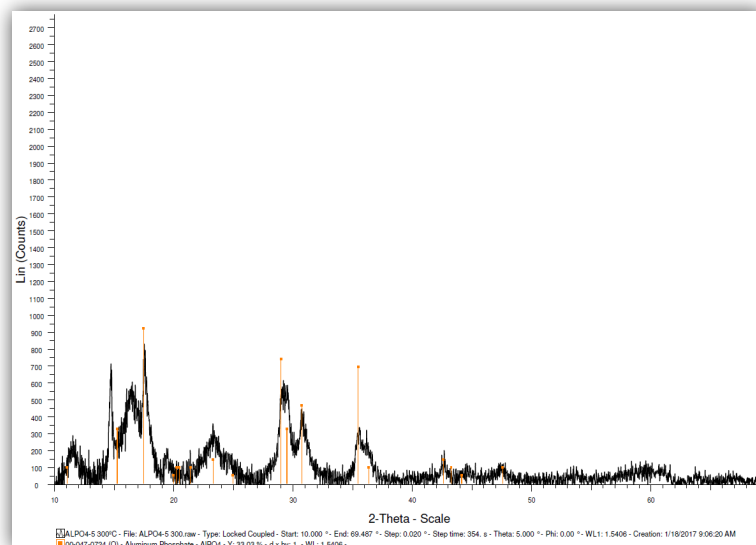
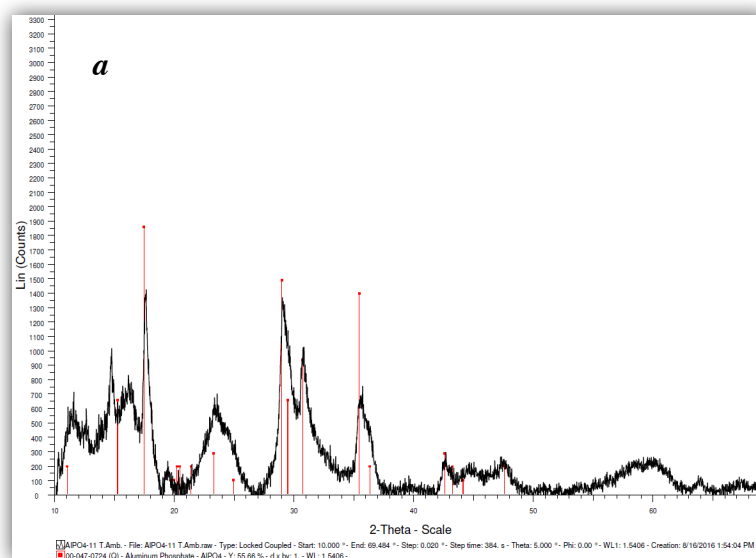


Figura 26. Difractograma del AlPO_4 -11 utilizando como fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C

Los productos de la síntesis donde se utilizó como fuente de aluminio DAAI-1 a T.Ambiente da como resultado un aluminofosfato (00-047-0724) y en uno de los casos berlinita (00-010-0423) como se aprecia en las figuras 26 *a* y *b*.



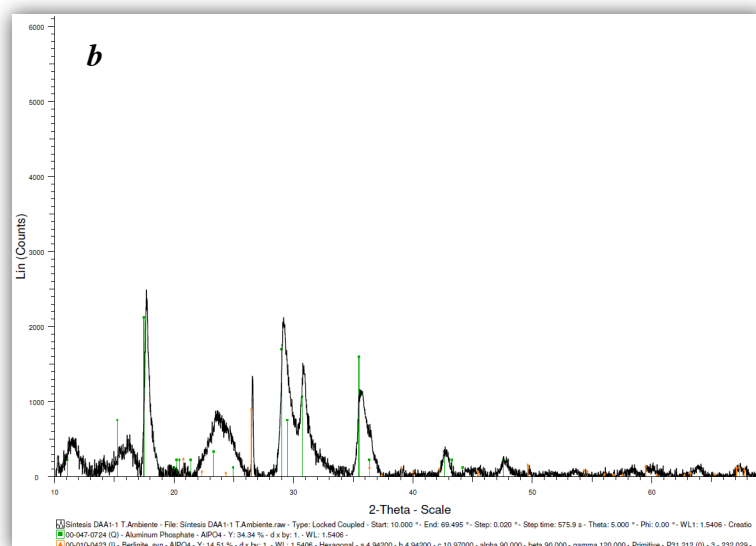
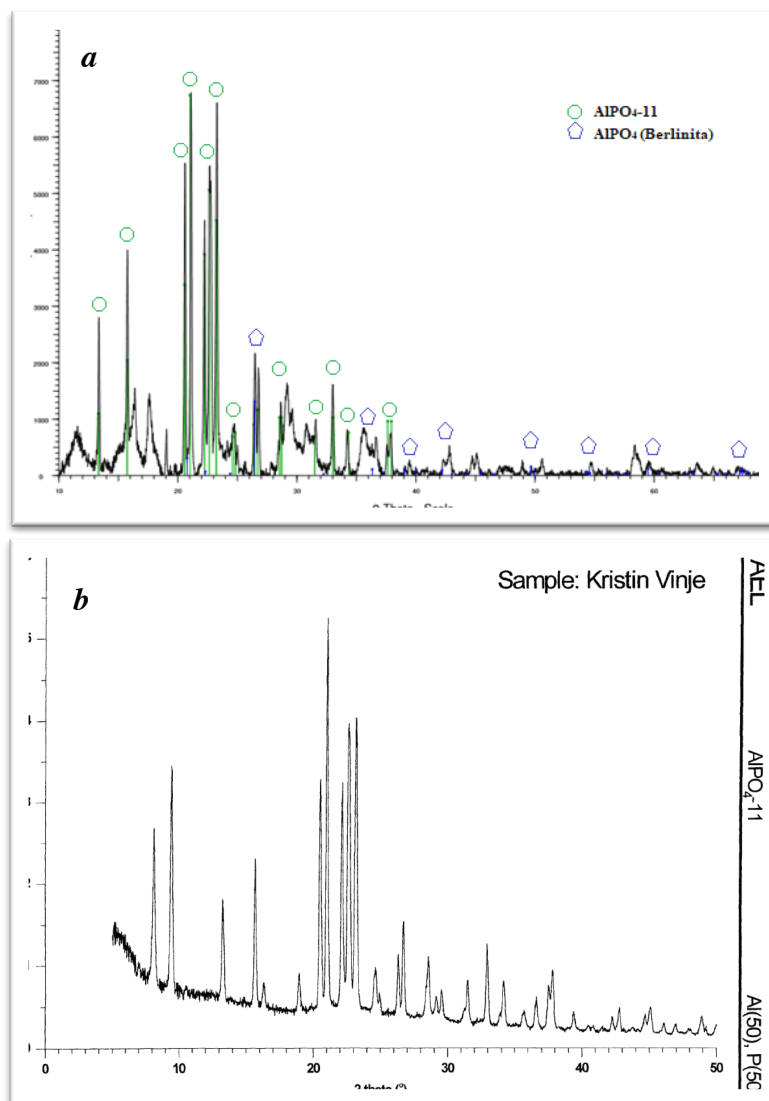


Figura 27. Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ con fuente de aluminio DAA1-1 a T.Ambiente (01-82-02-2016 y 01-79-02-2016).

Se realizó una modificación a la metodología donde se utilizó un horno distinto para llevar a cabo el proceso de cristalización y se empleó como fuente de aluminio DAA1-1 T.Ambiente. El difractograma (figura 28 *a*) muestra la presencia de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ en comparación con el patrón 00-046-0315 y berlinita en menor cantidad (patrón 01-071-1041). La figura 28 *b* muestra el patrón de difracción experimental del compuesto $\text{AlPO}_4\text{-11}$ puro para evidenciar la concordancia entre ambos espectros.

Se realizó la repetición de este proceso de síntesis empleando el mismo horno para la cristalización, sin embargo este no pudo ser caracterizado por DRX.



Tomado de: (Vinjen, K, 2001)

Figura 28. **a** Difractograma de la muestra AlPO₄-11 (01-79-01-2016) **b** Patrón de DRX experimental del compuesto puro de AlPO₄-11

La FRX de este producto comprueba la presencia de aluminio y fósforo en una proporción cercana al 50:50 acorde a la constitución de la familia de los aluminofosfatos (Serrano, 1993) de acuerdo al cuadro 7. La fracción de secado $x_s=0,62$ indica que este material presenta un tamaño de poro menor que el del AlPO₄-5, Serrano (1993) reporta un valor de 6 Å, por lo que es de esperar valores inferiores en la fracción de secado.

Cuadro 7 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ con fuente de aluminio DAAI-1 T.Ambiente.

Código de las muestras	Fuente de aluminio	Proporción de elementos	
		Al (% m/m)	P (% m/m)
01-79-01-2016	DAAI-1 T.Ambiente	49,99	50,01
01-108-01-2018	DAAI-1 T.Ambiente	47,40	52,60

Adicionalmente se estudió la posibilidad de formación del hidróxido de aluminio a partir del DAAI-1 a 700 °C para utilizarlo como fuente de aluminio en la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$, sin embargo, pero no fue posible caracterizar los productos debido al daño en el equipo de DRX. Los resultados de FRX muestran una proporción adecuada entre ambos componentes principales (cuadro 8).

Cuadro 8 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ con fuente de aluminio DAAI-1 700 °C.

Código de las muestras	Fuente de aluminio	Proporción de elementos	
		Al (% m/m)	P (% m/m)
01-99-01-2018	DAAI-1 700 °C	51,90	48,10
01-99-03-2018	DAAI-1 700 °C	51,15	49,85

El estudio morfológico del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (figura 29 *a* y *b*) señala una serie de cristales en forma de aguja de un tamaño aproximado a los 10 μm (Van Steen, Callanan, Claeys, 2004), circundando a un cristal de mayor tamaño, que van acorde al hábito de cristales esperado para este producto (Robson, 2001).

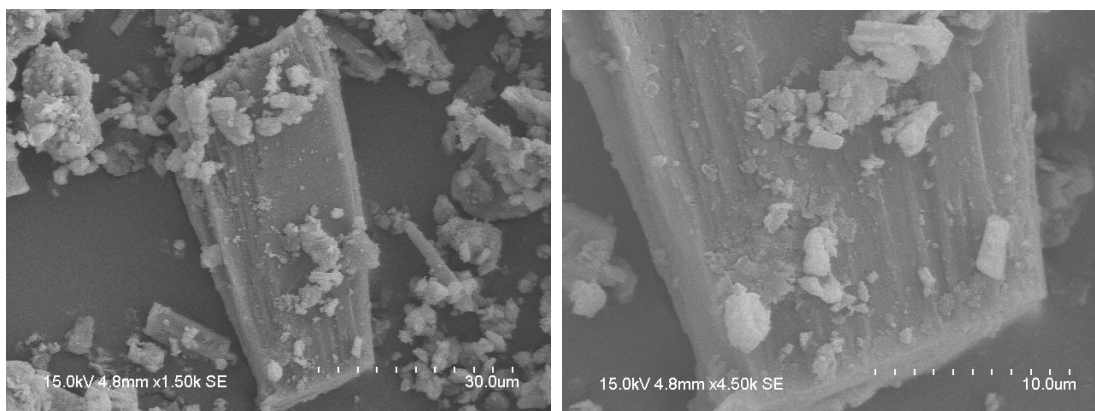


Figura 29. Micrografías del zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-11}$ utilizando DAAI-1 a T.Ambiente con aumento de *a.* 30,0 μm y *b.* 10,0 μm

Al producto de la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir de DAAI-1 a T. Ambiente se analizó por FRX y dio un valor de $\text{Al}=50,01$ y $\text{P}=49,99$. El análisis de cinética de secado dio como resultado un valor de la fracción crítica de 0,58 al haber transcurrido 20 minutos (figura 25), a la hora de realizar este análisis se evidenció que el producto se trataba de un polvo muy fino y muy higroscópico, lo que complicó mucho el proceso de filtrado y secado previo a la determinación; el resultado anterior nos propone que el material es menos poroso que el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y la berlinita, sin embargo tampoco es un material muy afín al agua y por ende la cantidad de agua combinada es baja (Ulate, 2013).

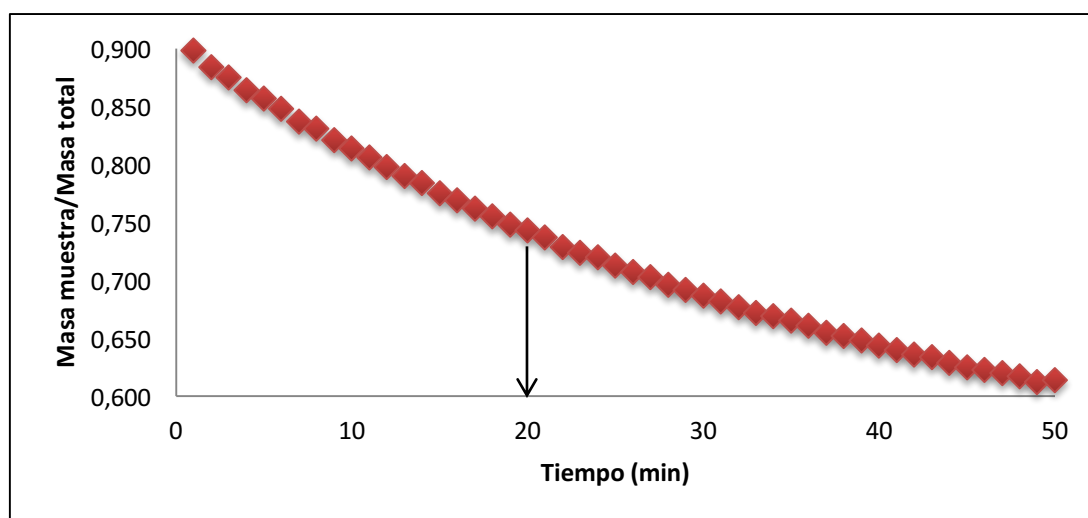


Figura 30. Datos crudos para la curva de secado de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a 50 °C

La determinación del área superficial para este zeotipo no fue posible concretarse, de acuerdo a lo descrito por Wang (2020) este valor se acerca a los $165 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor es menor que para el caso de los $\text{AlPO}_4\text{-5}$, concordando con lo esperado, ya que los volúmenes de poro para el $\text{AlPO}_4\text{-11}$ también son de menor dimensión (Bandyopadhyay, Bandyopadhyay, Kubota, Sugi, 2000). Una menor área superficial este producto se podría ver limitado para su aplicación como material adsorbente (Rahmati, Modarress, 2012).

4.2.3 Síntesis y caracterización de los metaluminofosfatos $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$

Debido a la flexibilidad de la familia de los aluminofosfatos de incorporar otros elementos dentro de su estructura se ha llegado a la obtención de nuevos tamices moleculares con la presencia de otros cationes y combinaciones entre estos (Serrano, 1993). La estructura de los metaluminofosfatos contiene aluminio, fósforo y un metal (Flanigen, 2001). En el desarrollo de este trabajo se probó la síntesis de 3 distintos metaluminofosfatos con la incorporación de cationes divalentes como el Co dentro de la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y el $\text{AlPO}_4\text{-31}$ y el catión trivalente de Fe dentro de la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$, para obtener los zeotipos el $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ y el $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ respectivamente.

La síntesis de los zeotipos $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ y $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ se realizó utilizando como fuente de aluminio el DAAI-1 a 300°C , (basado en la caracterización por DRX), dado que en la síntesis publicada se emplea pseudoboehmita para este propósito previamente se realizó la síntesis de la pseudoboehmita basado en el procedimiento de Munhoz *et al* (2015), adicionalmente se llevó a cabo la reproducción de la síntesis descrita en la literatura de acuerdo al procedimiento de Venkatathri, Aswin (2004); en la figura 31 *a* se observa el difractograma donde la comparación del producto de la síntesis de $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ con la estructura AFI (Baerlocher, McCusker, 2020) muestra una correspondencia entre ambos espectros por lo que se puede concluir que se obtuvo el producto deseado. De igual manera se da con el producto del $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAI-1 a 300°C (figura 31 *b*) donde la caracterización evidencia que se obtuvo el producto deseado.

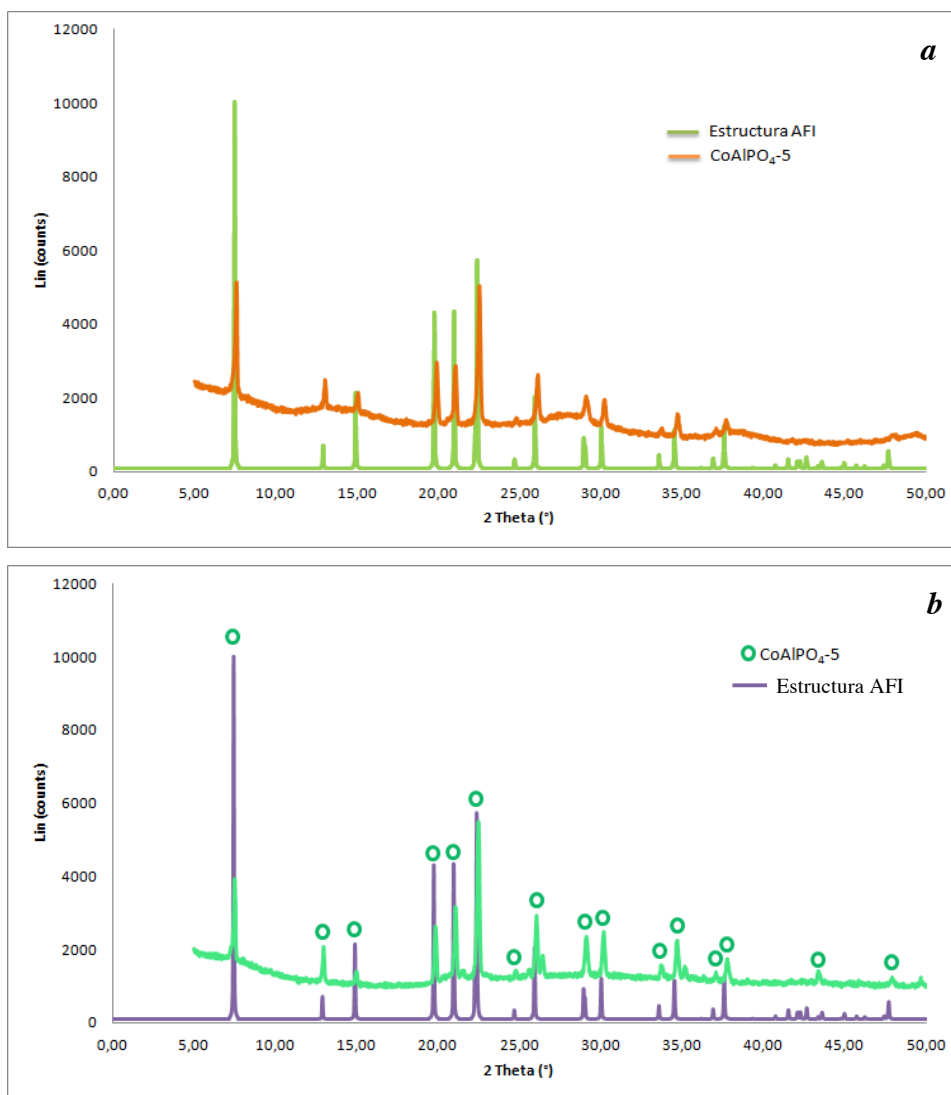


Figura 31. **a**. Espectro de DRX del $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. **b**. Espectro de DRX del $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C

La síntesis del zeotipo $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ parte de Al_2O_3 como fuente de aluminio, se realizó una síntesis a partir de óxido de aluminio comercial y otra utilizando DAAI-1 a 1100 °C (de acuerdo a los resultados de DRX) como sustituto del aluminio basados en el procedimiento de Ulagappan, Frei (2000), la caracterización de ambos productos muestra que lo obtenido corresponde a berlinita en comparación con el patrón 00-010-0423 (figura 32 **a** y **b**), esto puede deberse a variables como los largos tiempos de cristalización (24 horas) o una cantidad insuficiente de amina empleada durante el proceso de síntesis (Girnus *et al*, 1995).

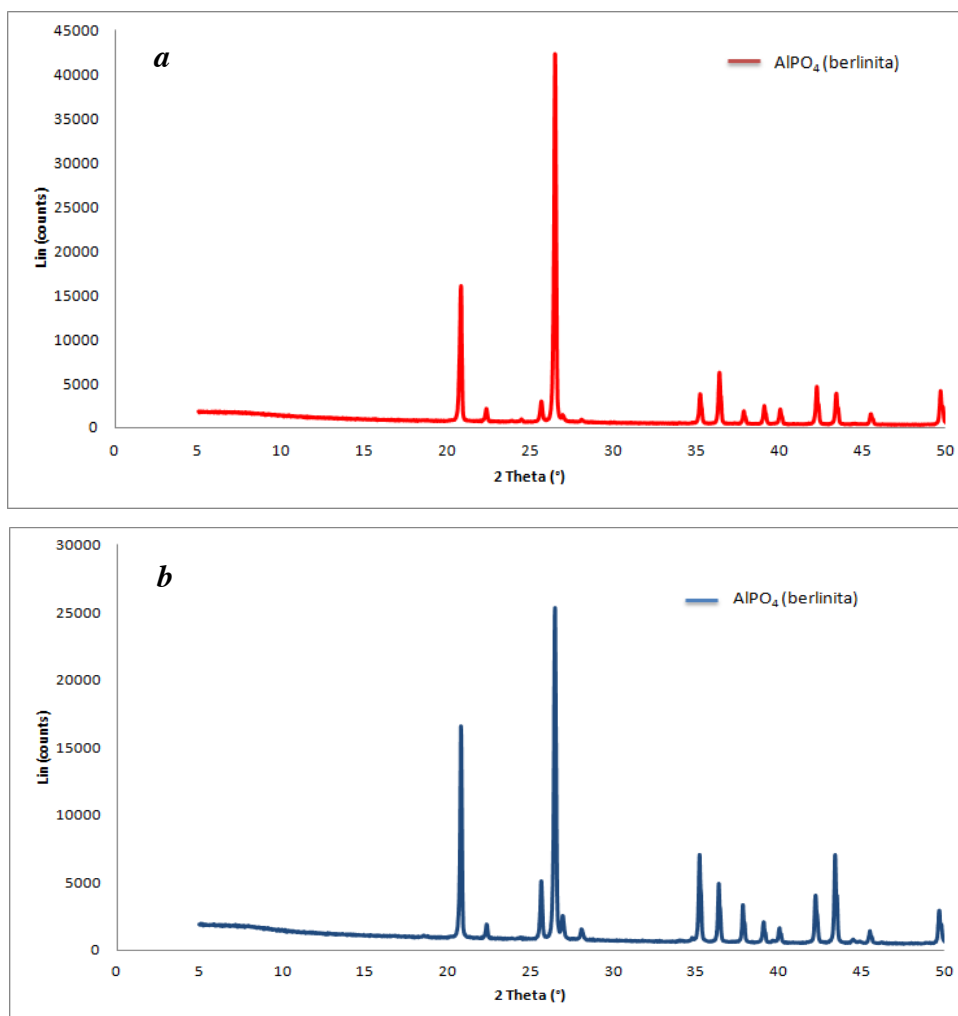
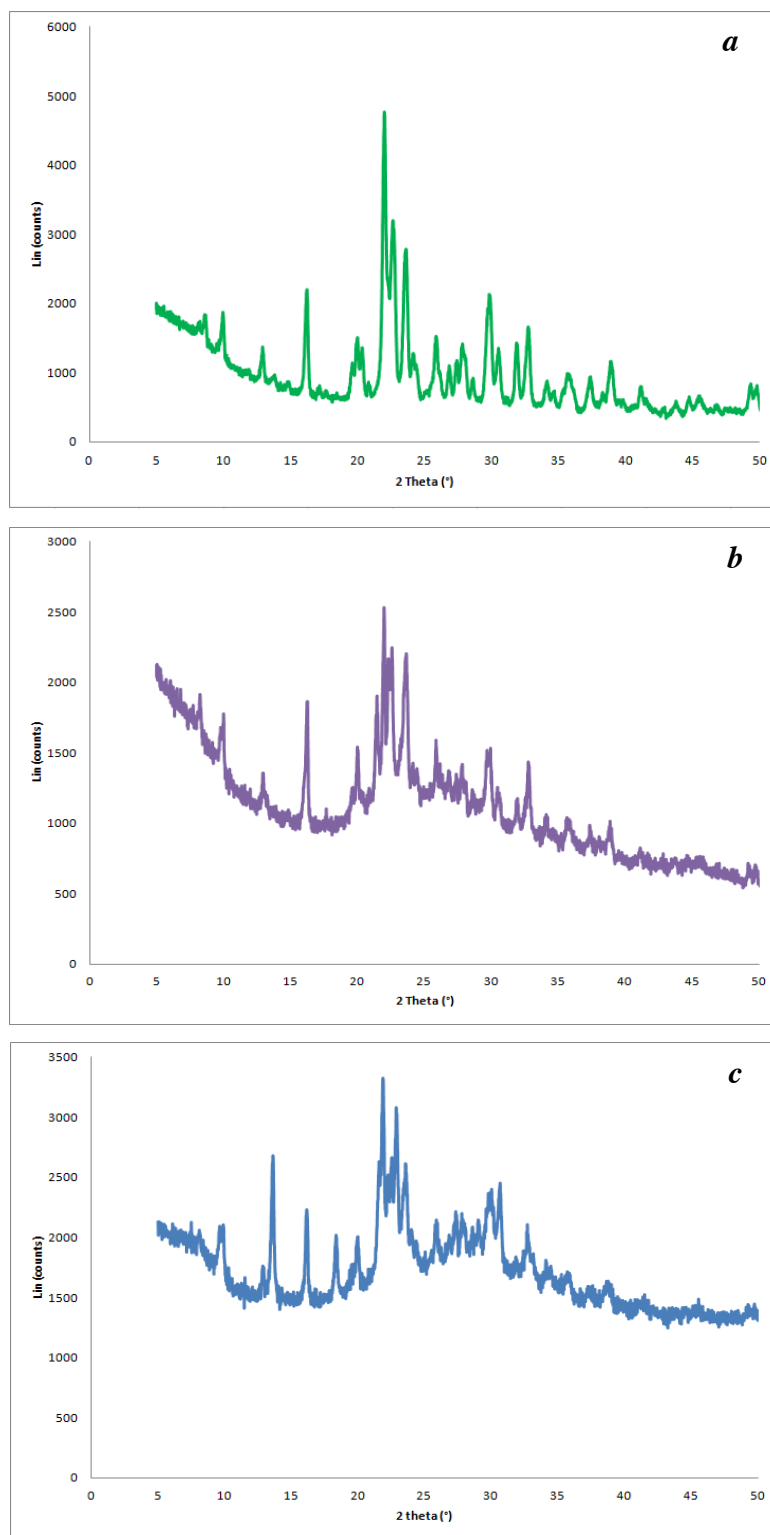


Figura 32. *a*. Difractograma del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ utilizando Al_2O_3 . *b*. Difractograma del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ con fuente de aluminio DAAI-1 a 1100 °C, ambas síntesis basadas en la metodología de Ulagappan, Frei, 2000.

La FRX para los CoAlPO_4 's muestra la presencia de aluminio, fósforo y cobalto y en el $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ aluminio, fósforo y hierro (cuadro 9 y cuadro 10), este análisis evidencia la incorporación de estos elementos dentro de la composición elemental de los $\text{AlPO}_4\text{-X}$ y con una proporción elemental acorde a la composición del lote.

Para el caso de la síntesis de los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-31}$ y $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ los difractogramas (figura 33 *a*, *b*, *c* y *d*) muestra que tanto para la síntesis original como para la síntesis a partir de los desechos DAAI-1 muestran un comportamiento más amorfo por lo que se dificulta identificar la coincidencia con el patrón de la estructura tipo ATO (Baerlocher, McCusker, 2020), sin embargo, si se presenta una concordancia de los máximos principales

en productos obtenidos de manera experimental (figura 34) (Venkatathri, 2003), probablemente se tiene una mezcla de productos, sin embargo estos no se pudieron analizar porque la base de datos se encuentra vencida.



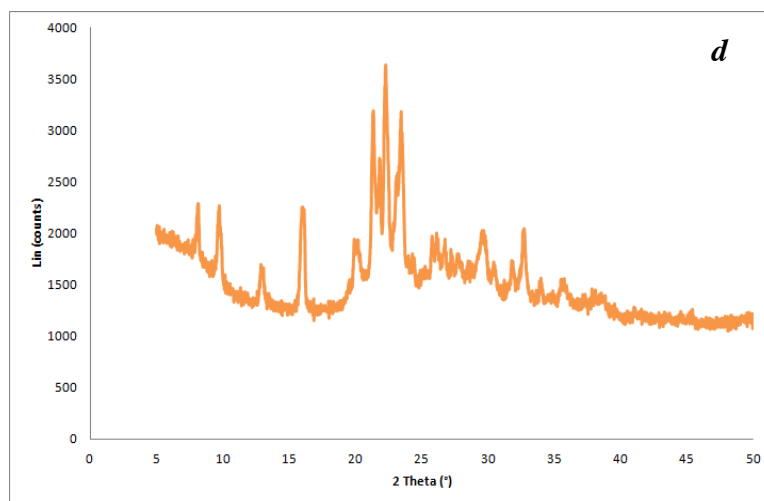
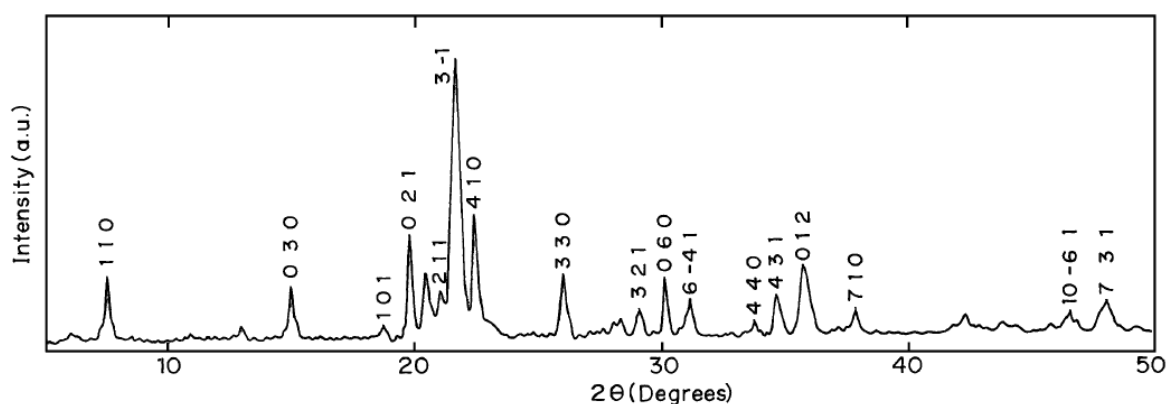


Figura 33. *a.* Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-31}$ basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. *b.* Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-31}$ con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C. *c.* Difractograma del $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ basado en la metodología de Venkatathri, Aswin, 2004. *d.* Espectro de DRX del $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ con fuente de aluminio DAAI-1 a 300 °C



Tomado de: Venkatathri, Aswin, 2004

Figura 34. Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-31}$

Cuadro 9 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ y $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$.

Código de las muestras	Zeotipo	Fuente de aluminio	Proporción de elementos (%m/m)		
			Al	P	Co
01-141-01-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	DAAI-1 300 °C	56,00	41,30	2,70
01-141-02-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-31}$	DAAI-1 300 °C	53,60	44,00	2,40
01-142-01-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	AlOOH	48,80	48,80	2,40
01-142-02-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-31}$	AlOOH	47,70	48,90	3,40

Cuadro 10 Resultados de FRX para los productos de la síntesis del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ y $\text{FeAlPO}_4\text{-31}$.

Código de las muestras	Zeotipo	Fuente de aluminio	Proporción de elementos (%m/m)		
			Al	P	Fe
01-138-01-2019	$\text{FeAlPO}_4\text{-5}$	Al_2O_3	48,99	49,00	2,01
01-138-02-2019	$\text{FeAlPO}_4\text{-5}$	DAAI-1 1100 °C	48,99	49,02	1,99

La síntesis de los metaluminofosfatos se caracteriza porque los metales van a sustituir el átomo de Al^{3+} y no al P^{5+} , para determinar la localización relativa de estos metales dentro de la estructura tetraédrica de los aluminofosfatos es posible utilizar las reglas de Flanigen (2001) donde se describen los enlaces posibles y los enlaces no posibles para estos zeotipos (ver cuadro 11), en el caso de los CoAPO_4 , éstos al sustituir un aluminio trivalente por un cobalto divalente va a dar como resultado un material aniónico lo cual provee propiedades para realizar intercambios catiónicos así como actividad catalítica ácida. Para el caso del FAPO su estructura continúa teniendo un carácter neutro (Serrano, 1993).

Cuadro 11. Reglas de Flanigen para la localización de los elementos en la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y los MeAPO .

Enlace posible (estructuras negativas o neutras)	Enlace no posible (estructuras positivas)
Al-O-P	P-O-P
Fe-O-P	Al-O-Al
Co-O-P	Co-O-Al
Co-O-P-Co	Fe-O-Al
Fe-O-P-Fe	Co-O-Co
-	Fe-O-Fe

La morfología y tamaño de los cristales del $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ se estudió por microscopía electrónica de barrido, mostrando la presencia de cristales muy similares que rondan entre los 55 μm y los 70 μm (figura 35).

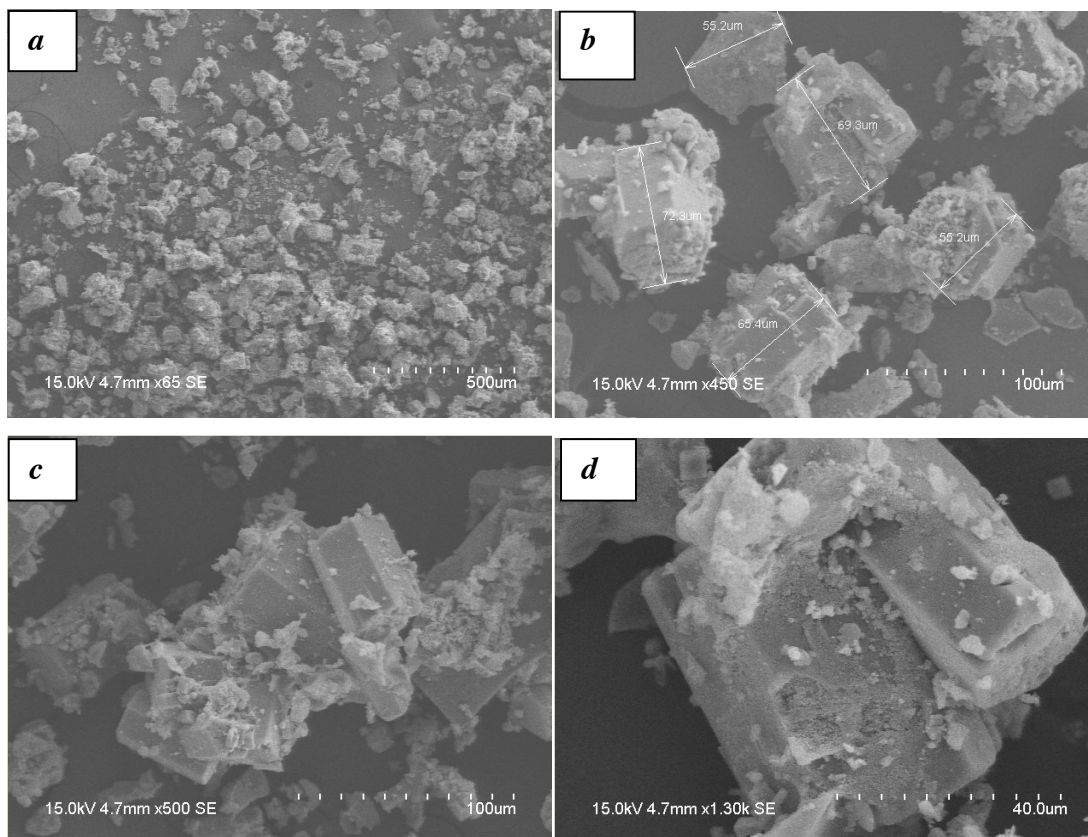


Figura 35. Micrografías del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAI-1 a 300°C con aumento de *a.* $500\ \mu\text{m}$, *b.* y *c.* $100\ \mu\text{m}$ y *d.* $40,0\ \mu\text{m}$.

La morfología cristalina del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y el $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ cambia con la estructura, al darse la incorporación del Co^{2+} en sustitución de un Al^{3+} va a conllevar a la variación en el tamaño de partícula donde se evidencia un incremento de esta al incorporar el elemento de transición y a su vez se observa una variación morfológica en donde se aprecia una estructura cuboide para el $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ (Venkatathri, Aswin, 2004).

La MEB del $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ (figura 36) nos muestra estructuras esféricas con un tamaño promedio de $40\ \mu\text{m}$ (Venkatathri, Aswin, 2004).

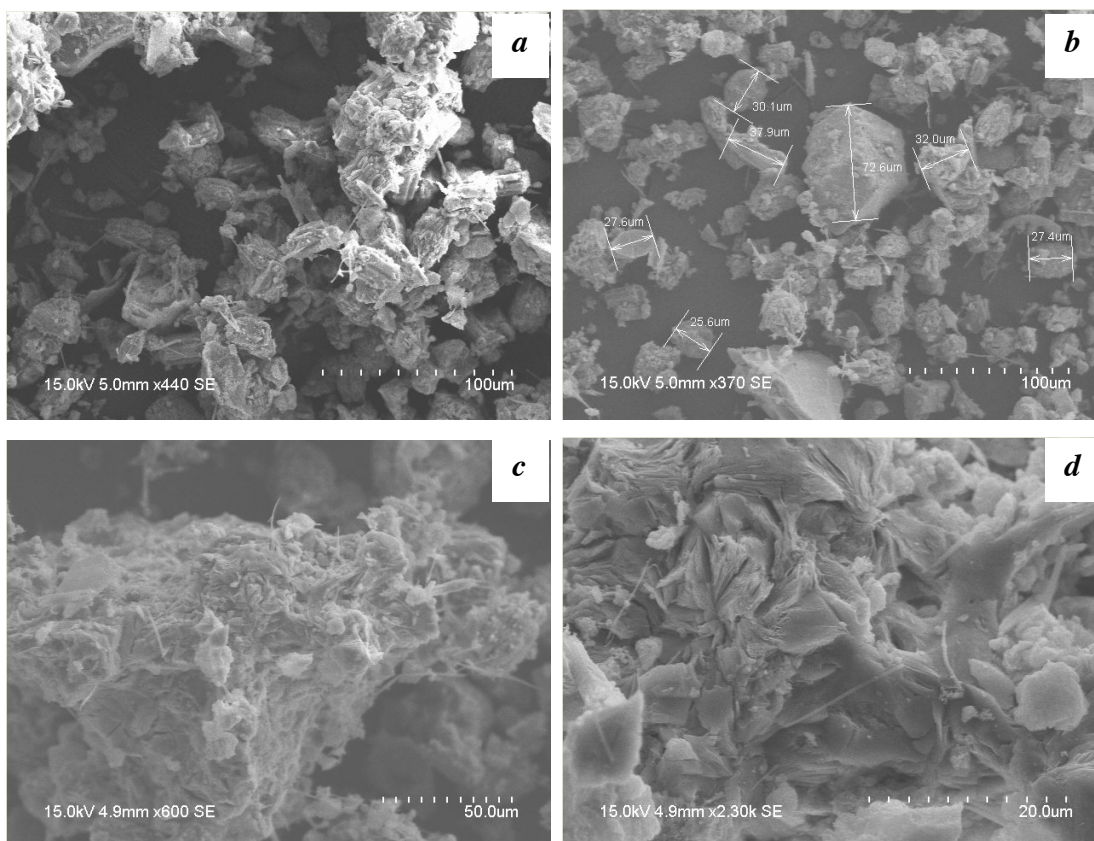


Figura 36. Micrografías del zeotipo $\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ a partir de DAAI-1 a 300°C con aumento de **a.** $100\ \mu\text{m}$, **b.** $100\ \mu\text{m}$, **c.** $50\ \mu\text{m}$ y **d.** $20,0\ \mu\text{m}$..

El estudio por MEB de la berlinita obtenida durante la síntesis del FAPO (figura 37) muestra la presencia de pequeños cristales en agregaciones y los tamaños de estos cristales son inferiores a los $5\ \mu\text{m}$.

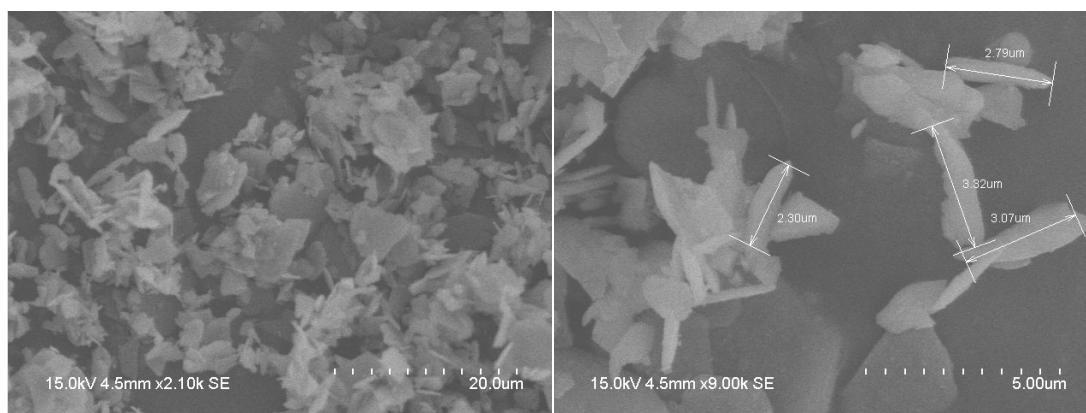


Figura 37. Micrografías del producto de la síntesis del $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAI-1 a 1100°C (producto obtenido berlinita).

La determinación de la fracción de secado para estos materiales se muestra en el cuadro 12. En general los valores obtenidos para el parámetro de x_c indican que estos materiales con metales de transición incorporados dentro de su estructura presentan una alta difusibilidad del agua a través del sólido debido a la amplitud del tamaño de poro característico de los $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Serrano, 1993).

Cuadro 12. Parámetro x_c determinado para los metaluminofosfatos

Código de las muestras	Zeotipo	Fuente de aluminio	x_c
01-141-01-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	DAAI-1 300 °C	0,85
01-142-01-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	AlOOH	0,80
01-142-02-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-31}$	AlOOH	0,85
01-141-02-2019	$\text{CoAlPO}_4\text{-31}$	DAAI-1 300 °C	0,94

Además, es posible apreciar que la porción de secado crítica presenta valores muy similares independientemente del material de partida utilizado para la síntesis de los distintos metaluminofosfatos.

4.2.4 Zeolita A

La Zeolita A, también conocida como LTA (Linde Tipo A), pertenece a la familia de los aluminosilicatos cuya fórmula molecular (en la forma de sodio hidratada) corresponde a: $[\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$. Este material se sintetizó con el fin de comparar las características de los zeotipos descritos anteriormente con éste, en especial lo referente a propiedades de captura de amoníaco y área superficial de los materiales. De acuerdo a los resultados del análisis de FRX se observa la presencia de aluminio y silicio principalmente, al igual que en los casos anteriores el oxígeno no se puede apreciar por esta técnica e igualmente ocurre con el sodio debido a su energía característica que es bastante baja (1,041 KeV) (Bearden, 1967).

El marco de la Zeolita A está relacionado con el de la sodalita, no obstante, en este caso las jaulas de sodalita se encuentran en una disposición cúbica conectadas por anillos de cuatro miembros, cada una de estas jaulas consiste en cavidades centrales de 11.4 Å de diámetro

(superjaula) interconectadas por aberturas de ocho anillos con una apertura de 4.1 Å, formando así un marco notablemente abierto de zeolita con una fracción de alto volumen vacío de 47 % (McCusker, Baerlocher, 2001).

La fracción de masa crítica es de $x_c=0,70$ lo que nos dice que es un material con baja tortuosidad y alta permeabilidad (Ulate, 2013); el valor del área superficial de gran tamaño 821,6 m²/g consistente con lo descrito en la literatura, por lo que se considera un material con importantes propiedades adsorbentes. (Rahmati, Modarress, 2012).

4.3 CAPTURA DE AMONÍACO

4.3.1 Prueba cualitativa de captura de amoniaco

Durante la descomposición de la materia verde, a raíz del proceso de catalización que desarrollan los microorganismos a los compuestos orgánicos se da la generación de amoniaco, este tipo de metabolitos intermediarios y finales que emiten olores repulsivos van a atraer a la *Drosophila melanogaster* conocida como la mosca de la fruta, esta se alimenta principalmente de frutas en proceso de fermentación (Cataluña, 2020) y por ende en cuerpos donde se está liberando este gas. Es posible asociar que cuando se da la liberación de amoniaco de un cuerpo en descomposición vamos a tener presente la mosca de la fruta; por esta razón se decidió utilizar a este tipo de mosquitos como indicadores de la presencia de amoniaco en piña en descomposición para realizar una prueba cualitativa de captura de este por parte de los materiales sintetizados anteriormente.

En la figura 38 se muestra un ejemplo donde se ven las muestras una vez transcurridas las primeras 24 horas de haber colocado la piña, es este punto se realizó el primer conteo de mosquitos.

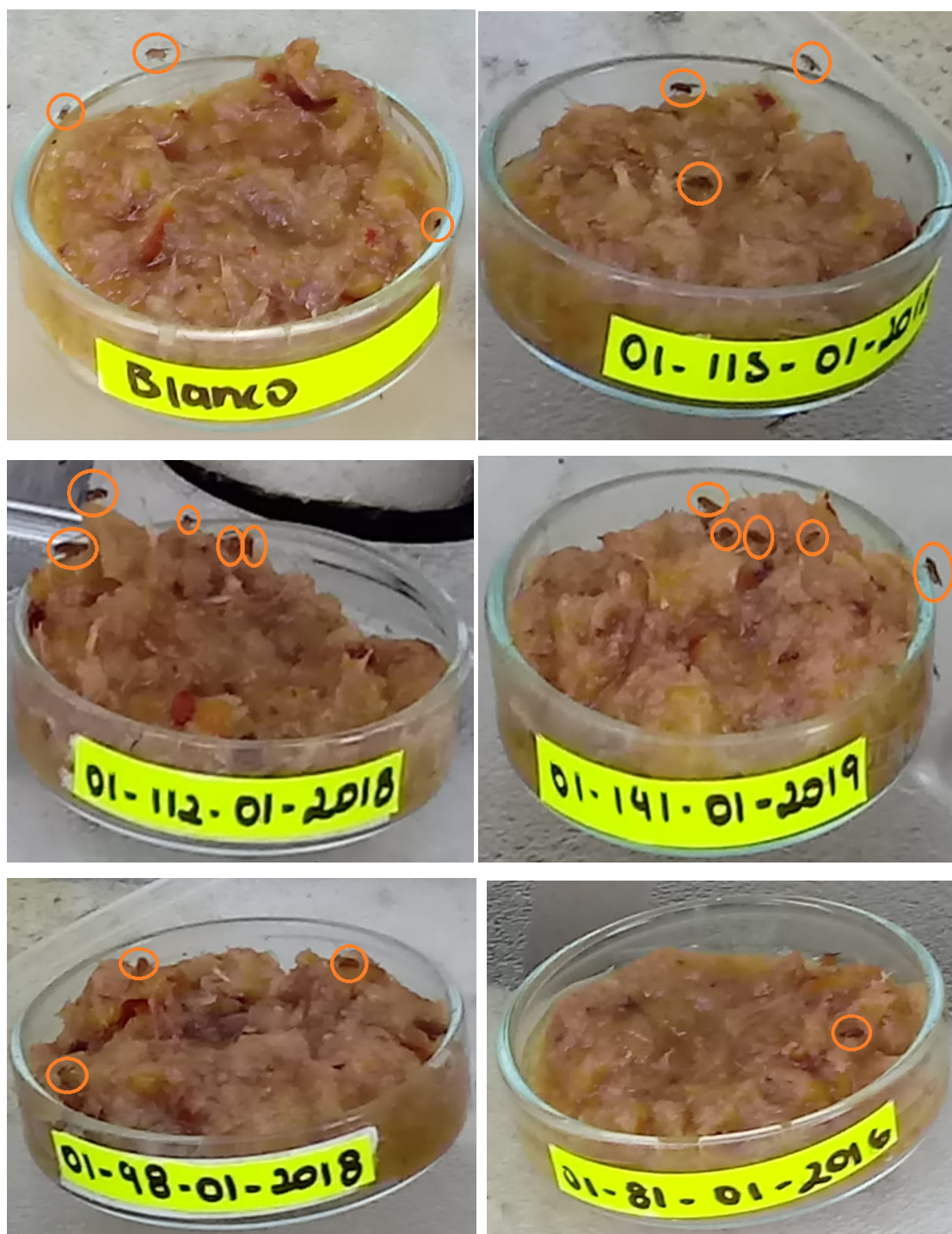


Figura 38. Ejemplo de la prueba de adsorción de amoníaco cualitativa antes de colocar los zeotipos

Seguidamente en la figura 39 se ejemplifica como se observaban las muestras una vez transcurridas 7 horas con el zeotipo y nuevamente punto en el cual se realizaba nuevamente el conteo de los mosquitos presentes en las muestras.

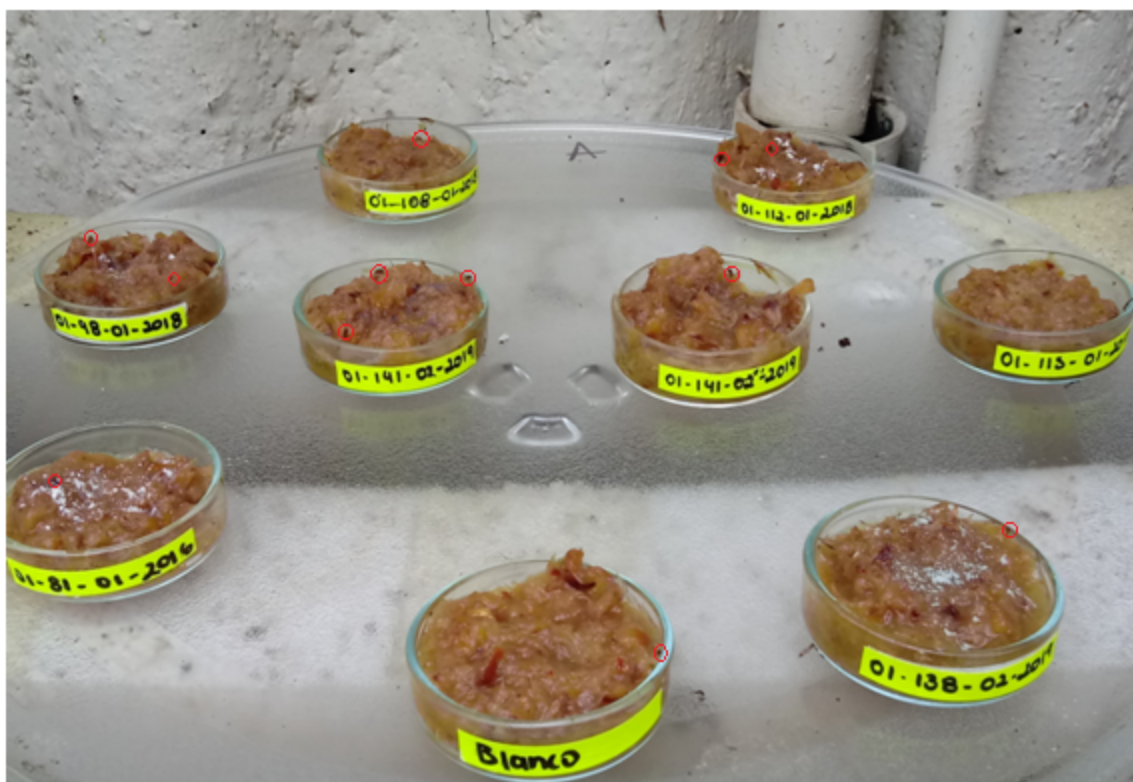


Figura 39. Ejemplo de la prueba de adsorción de amoníaco cualitativa después de colocar los zeotipos

En la figura 40 se muestran los resultados de una de las pruebas cualitativas donde se colocaron las 12 muestras (incluido el blanco).

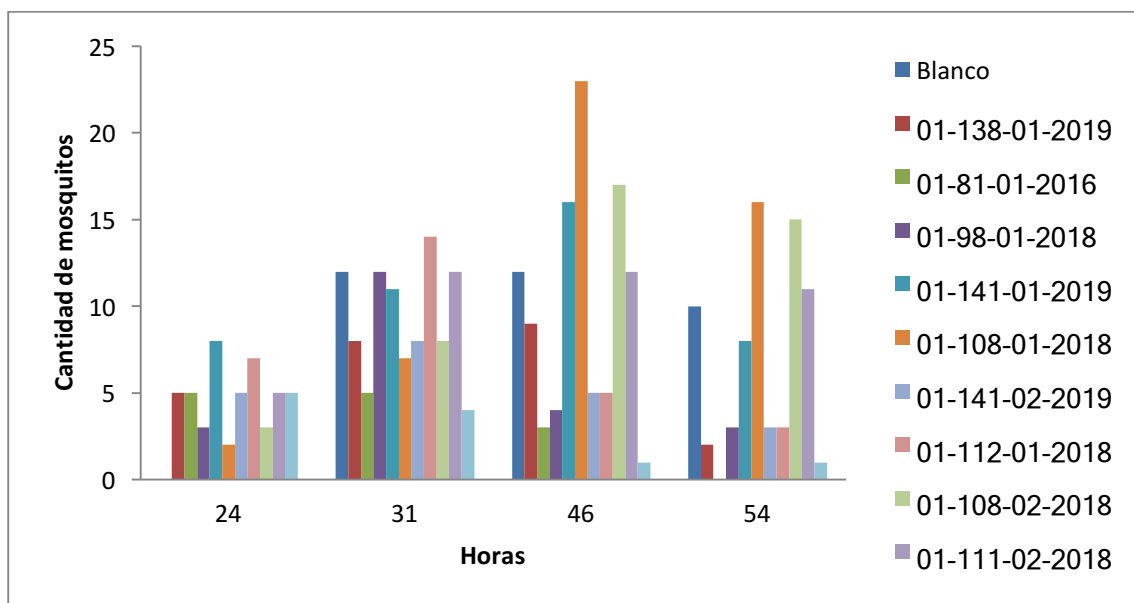


Figura 40. Resultados de la adsorción cualitativa de amoniaco por los zeotipos

Como se observa en la figura 40, a las 24 horas ya se cuenta con presencia de mosquitos lo cual nos indica que ya se está dando el proceso de generación de amoniaco por descomposición de la piña (Ingellog, Nohrstedt, 1993). Una vez transcurridas las primeras 7 horas se observa que en la mayoría de los casos la cantidad de mosquitos se ha incrementado con excepción de la muestra 01-81-01-2016 (berlinita) que se mantiene y en la muestra 01-115-01-2018 (Zeolita A) que disminuye y mantiene esta tendencia hasta haber finalizado la prueba. Para el caso de las muestras de berlinita (01-81-01-2016 y 01-112-01-2018) el comportamiento mostrado indica que el añadir este material sobre la piña la cantidad de mosquitos disminuye a lo largo de la prueba y mejora cuando se añade una cantidad adicional del zeotipo (a las 46 horas de la prueba). Para el caso del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (01-98-01-2018) inicialmente no evidencia tener una modificación en el comportamiento de los mosquitos, sin embargo, al añadir la segunda dosis se da una disminución en la cantidad de los mosquitos y se mantiene hasta la conclusión de la prueba, un comportamiento muy similar se observa en la muestra 01-138-02-2019 ($\text{FeAlPO}_4\text{-5}$). Finalmente para el caso de los zeotipos $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (01-108-01-2018, 01-108-02-2018 y 01-111-02-2018) y los $\text{CoAlPO}_4\text{-X}$ el añadir el zeotipo no muestra una tendencia en el comportamiento de los mosquitos, su respuesta es aleatoria y por ende no es posible relacionarla con el zeotipo añadido ni en la primera ni en la segunda dosis. En las otras 5 repeticiones que se realizaron

de la prueba cualitativa (ver anexo 7) se evidencia un comportamiento muy similar al descrito anteriormente, la variación principal se va a dar en la cantidad de los mosquitos que va a variar en dependencia del estado atmosférico (menor cantidad de mosquitos en época lluviosa que en época seca).

4.3.2 Prueba cuantitativa de captura de amoniaco

Para determinar a nivel cuantitativo el amoniaco capturado por los zeotipos se trabajó con las mismas muestras de la parte cualitativa, los resultados se muestran en el cuadro 13. Los casos donde se obtuvo una menor cantidad de amoniaco fueron los zeotipos AlPO_4 -11 tanto la reproducción de la síntesis (01-111-02-2018) como los zeotipos sintetizados a partir del DAAI-1 (01-108-01-2018 y 01-108-02-2018). De igual manera ocurre con los CoAlPO_4 's donde la cantidad de amoniaco retenido por el material es de apenas dos miligramos de amoniaco por cada gramo de muestra.

Cuadro 13. Resultados de la adsorción cuantitativa de amoniaco por los zeotipos

Código de muestra	Tipo de muestra	mg NH_3 /g muestra
01-81-01-2016	AlPO_4 (Berlinita)	48
01-53-01-2014	AlPO_4 -5 (Síntesis original)	23
01-141-02-2019	CoAlPO_4 -31 (DAAI-1 300 °C)	2,3
01-138-02-2019	FeAlPO_4 -5 (DAAI-1 1100 °C)	23
01-141-01-2019	CoAlPO_4 -5 (DAAI-1 300 °C)	2,1
01-112-01-2018	AlPO_4 (Berlinita)	30
01-115-01-2018	Zeolita A	242
01-98-01-2018	AlPO_4 -5 (DAAI-1 700 °C)	30
01-108-01-2018	AlPO_4 -11 (DAAI-1 T. Amb)	2,9
01-108-02-2018	AlPO_4 -11 (DAAI-1 300 °C)	2,4
01-111-02-2018	AlPO_4 -11 (Síntesis original)	5,1
Blanco	NA	0,0

Para el caso de los zeotipos AlPO_4 -5 tanto la síntesis original (01-53-01-2014) como el producto a partir del DAAI-1 (01-98-01-2018) y la berlinita (01-81-01-2016 y 01-112-01-2018) presentan un comportamiento similar donde la adsorción de amoniaco ronda entre

los (23 – 48) mg NH_3 /g muestra, de igual manera ocurre para el producto de la síntesis del FAPO (01-138-02-2019) que corresponde a una berlinita.

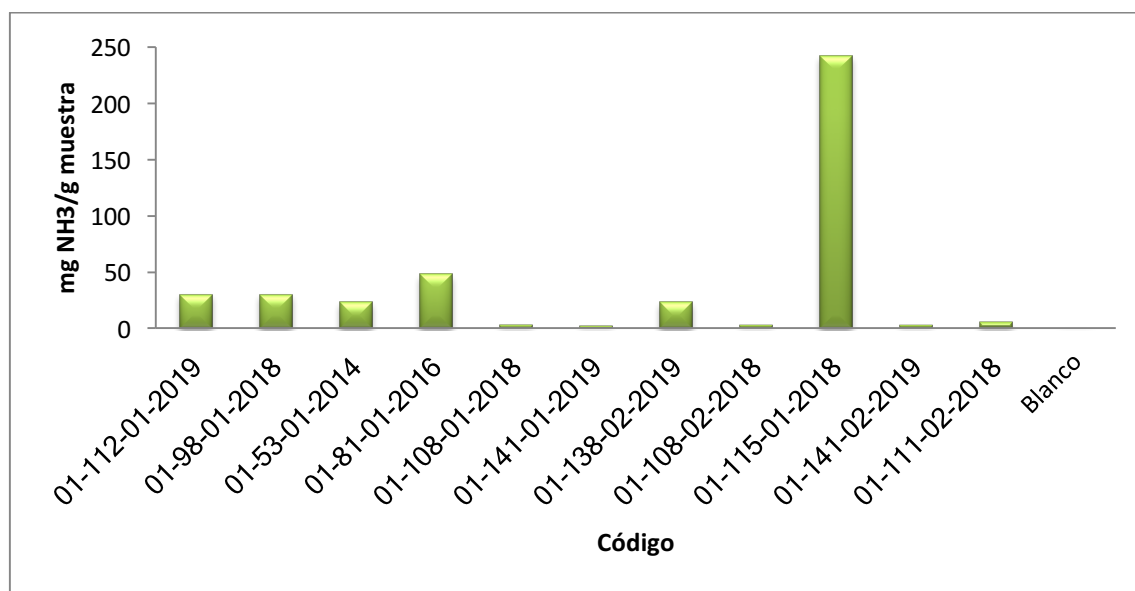


Figura 41. Demostración gráfica de la adsorción cuantitativa de amoníaco por los zeotipos.

Tal y como se aprecia en la figura anterior la Zeolita A muestra un comportamiento muy distinto que el resto de los zeotipos. La adsorción de amoníaco por parte de ésta es muy significativa (cercana a los 250 mg NH_3 /g de muestra) este resultado es concordante con los datos obtenidos de la medición del área superficial de este producto el cual resultó ser mucho mayor que el resto de los productos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ✱ Uno de los posibles usos del desecho proveniente del proceso de anodizado de aluminio es la síntesis de zeotipos con propiedades deseables para ser utilizados en procesos de adsorción y catálisis, fue necesario llevar a cabo todo un proceso de caracterización para identificar las propiedades físicas y estructura cristalina de los desechos previo a su utilización.
- ✱ Es posible obtener el producto $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir del desecho proveniente del proceso de anodizado de aluminio (DAAI-1 a T.Ambiente) a una temperatura de reacción de $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 18 horas y al mismo tiempo la berlinita, que es un material no poroso, como subproducto.
- ✱ Es posible obtener el producto $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a partir del desecho proveniente del proceso de anodizado de aluminio (DAAI-1 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) a una temperatura de reacción de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas.
- ✱ Es posible obtener el producto $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ a partir del desecho proveniente del proceso de anodizado de aluminio (DAAI-1 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) a una temperatura de reacción de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.
- ✱ Los análisis por FRX comprueban la presencia de los cationes dentro de la estructura de los MeAPO's.
- ✱ Se recomienda realizar el proceso de cristalización de los zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-X}$ asistida por microondas, para reducir los tiempos de cristalización y con ello disminuir la probabilidad de obtención de la fase no porosa (berlinita).
- ✱ Se recomienda la síntesis directa de zeotipos de forma regular con el fin de simplificar el proceso de síntesis y mejorar las propiedades de los materiales.

REFERENCIAS

- Abella, E. (2009). Síntesis de zeolita ZSM-5 mediante cristalización de núcleos silanizados: estudio de la etapa de silanización. *Trabajo de fin de carrera. Universidad Rey Juan Carlos*.
- Alnaama, A. (2018). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Aluminophosphate AlPO₄-5 Molecular Sieve. *Journal of Engineering*, 161-175.
- Autie Pérez, M., Iglesias Cerveto, A., & Carreras Glacial, M. (2004). Adsorción de amoníaco en la zeolita del yacimiento Tasajera. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 1-8.
- Baerlocher, C., & McCusker, L.B. (12 de marzo de 2020). *Database of Zeolite Structures*. Obtenido de <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Bandura, L., Franus, M., Józefaciuk, G., & Franus, W. (2015). Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel*, 100-107.
- Bandyopadhyay, M., Bandyopadhyay, R., Kubota, Y., & Sugi, Y. (2000). Synthesis of AlPO₄-5 and AlPO₄-11 Molecular Sieves by Dry-Gel Conversion Method. *Chemistry Letters*, 1024-1026.
- Baykara, H., Cornejo, M., Murillo, R., Gavilanes, A., Paredes, C., & Elsen, J. (2017). Preparation, characterization and reaction kinetics of green cement: Ecuadorian natural mordenite-based geopolymers. *Materials and Structures*, 1-12.
- Bearden, J. (1967). *X-Ray Wavelengths and X-Ray Atomic Energy Levels*. Washington: National Bureau of Standards Publications . Obtenido de https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf
- Belviso, C., Kharchenko, A., Agostinelli, E., Cavalcante, F., Peddis, D., Varvaro, G., . . . Mintova, S. (2018). Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24-29.

- Bordat, P., Kirstein, J., Labéguerie, P., Merawa, M., & Brown, R. (2007). Structure and Dynamics of AlPO₄-5 and Other Aluminophosphates: Classical Molecular Dynamics and ab initio Calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 10972-10981.
- Bortolatto, L., Boca Santa, R., Moreira, J., Machado, D., Martins, M., Fiori, M., . . . Riella, H. (2017). Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214-221.
- Bouchama, A., Boudjemaa, A., Hentit, H., Jumas, J., Bachari, K., & Ouali, M. (2018). Hydrogen Generation Over Cobalt Containing Microporous Aluminophosphates Photo-Catalyst. *Research-2-Practice Forum on Renewable Energy, Water and Climate Security in Africa 16 - 18.04.2018, Tlemcen, Algeria*, 1-5.
- Bouchama, L., Azzouz, N., Boukmouche, N., Chopart, J., Daltin, A., & Bouznit, Y. (2013). Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. *Surface & Coatings Technology*, 676-684.
- Burkov, V., Egorysheva, A., Kargin, Y., Motchanyi, A., & Shvanskii, P. (2002). Absorption and Circular-Dichroism Spectra of Iron-Doped Berlinite Crystals. *Crystallography Reports*, 896-900.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites. En K. Byrappa, & M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology* (págs. 269-287). Ámsterdam: Elsevier.
- Caro, J., & Girus, I. (2001). AFI. En H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (págs. 90-92). Países Bajos: Elsevier Science B.V.
- Carranza, A., & Montero, M. (2016). Producción de sulfato de aluminio y zeolita a partir de los lodos residuales de la empresa Extralum S.A. *Tecnología en Marcha*, 49-54.
- Carranza, C. (2002). Alternativas para la reducción y utilización de los lodos residuales de una empresa dedicada a la manufactura de aluminio anodizado. *Tesis. Universidad de Costa Rica*, 48-56.
- Cataluña, C. s. (10 de 01 de 2020). *Seres modélicos: entre la naturaleza y el laboratorio*. Obtenido de <http://www.seresmodelicos.csic.es/mosca.html>
- Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A., & Schuth, F. (2007). *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: Elsevier.

- Chang, D., Chen, I., Chen, M., & Lin, S. (2003). Wet air oxidation of a reactive dye solution using CoAlPO₄-5 and CeO₂ catalysts. *Chemosphere*, 943–949.
- Chen, M. (2016). Thermal Analysis. En M. Inagaki, *Materials Science and Engineering of Carbon* (págs. 1-24). Amsterdam: Elsevier.
- Christie, D., & Chelikowsky, J. (1998). Structural properties of a-berlinite (AlPO₄). *Physics Chemistry Minerals*, 222-226.
- Contreras-Bustos, R., Rosas-Cedillo, J., & Ruiz-García, A. (2003). CARACTERIZACION DE UN RESIDUO CON ALTO CONTENIDO DE ALUMINIO . *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA*, 109-116.
- Coombs, D., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., . . . Vezzalini, G. (1997). RECOMMENDED NOMENCLATURE FOR ZEOLITE MINERALS: REPORT OF THE SUBCOMMITTEE ON ZEOLITES OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES. *The Canadian Mineralogist*, 1571-1606.
- Coronas, J. (2010). Present and future synthesis challenge for zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 236-242.
- Correa, M., Wallau, M., & Schuchardt, U. (1996). Zeolitas tipo AlPO: síntesis, caracterización y propiedades catalíticas. *Química Nova*, 43-49.
- Creci, S., Wang, X., Carlsson, P., & Skoglundh, M. (2019). Tuned Acidity for Catalytic Reactions: Synthesis and Characterization of Fe- and Al-MFI Zeotypes. *Topics in Catalysis*, 689-698.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements Of X Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley.
- Cundy, C., & Cox, P. (2003). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews*, 663-701.
- Cundy, C., & Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1-78.

- D Angelo, J., Perino, E., Marchevsky, E., & Rivesros, J. (2002). ANÁLISIS SIN PATRONES POR MEDIO DE FRX-RS DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE MUESTRAS MINERALES. *SARX-2000*, 81-86.
- Dávalos de la Cruz, K. (2005). Determinación del efecto citotóxico y genotóxico de una zeolita en linfocitos humanos. *Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana*, 1-20.
- Davis, M. (2013). Zeolites from a Materials Chemistry Perspective. *Chemistry of Materials: American Chemical Society*, 1-7.
- Eliasova, P., Opanasenko, M. W., Shamzhy, M., Mazur, M., Nachtigall, P., Roth, W., . . . Cejka, J. (2015). The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites. *Chemical Society Reviews*, 7177-7206.
- Feng, B., Li, J., Zhu, X., Guo, Q., Zhang, W., Wen, G., . . . Shan, B. (2015). The state of iron sites in the calcined FeAlPO₄-5 and its tuning to the property of microporous AlPO₄-5 molecular sieve. *Catalysis Today*, 1-7.
- Fillali, L. (2015). Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional. *Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid*, 32.
- Flanigen, E. (2001). Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. En H. Van Bekkum, E. Flanigen, & P. a. Jacobs, *Studies in Surface Science and Catalysis* (págs. 11-35). Amsterdam: Elsevier Science.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markouska, F., & Hristov, Y. (2009). Synthetic zeolites-structure, clasification, current trents in zeolite synthesis review. *International Science Conference 4th-5th*, 1-5.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., & Hristov, Y. (2009). SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS: REVIEW . *International Science conference: "Economics and Society development on the Base of Knowledge"*, 1-5.
- Girginov, C., Kozhukharov, S., Milanese, M., & Machkova, M. (2017). Impact of the anodizing duration on the surface morphology and performance of A2024-T3 in a model corrosive medium. *Materials Chemistry and Physics*, 137-144.

- Girnus, I., Jancke, K., Vetter, R., Richter-Mendau, J., & Caro, J. (1995). Large ALPO4-5 crystals by microwave heating. *Zeolites*, 33-39.
- Gómez-Hortiguera, L. (2006). Efecto director de la estructura de las moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos. *Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*, 1-32.
- Ingellog, T., & Nohrstedt, H.-O. (1993). Ammonia formation and soil pH increase caused by decomposing fruitbodies of macrofungi. *Oecologia*, 449-451.
- Jenkins, R. (2000). X- Ray Fluorescence Spectrometry. En R. Jenkins, *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (págs. 1-14). Pensilvania: Wiley-VCH .
- Joy, A. (1953). Methods and techniques for the determination of specific surface by gas adsorption. *Vacuum*, 254-278.
- Julbe, A., & Drobek, M. (2016). Zeolite A Type. En E. Drioli, & L. Giorno, *Encyclopedia of Membranes* (págs. 2055-2070). Berlin: Springer Verlag.
- Jumas, J., Goiffon, A., Capelle, B., Zarka, A., Doukhan, J., Schwartzel, J., . . . Philippot, E. (1987). Crystal growth of Berlinite AlPO4: Physycal characterization and comparison with quartz. *Journal of Crystal Growth*, 133-148.
- Kalbasi, R., & Izadi, E. (2013). Hydrothermal synthesis of pure AlPO4-5 without fluoride medium: synthesis, characterization and application as a support. *Journal Porous Mater* , 547-556.
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem*, 928-949.
- Lotti, P., Gatta, G., Comboni, D., Merlini, M., Pastero, L., & Hanfland, M. (2016). AlPO4-5 zeolite at high pressure: Crystalefluid interaction and elastic behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158-167.
- Martínez, D., Gil Novoa, O., & Barón González, A. (2006). Espectrometría de Fluorescencia de rayos X. *Revista Colombiana de Física*, 790-793.
- Martínez, R. (2015). Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. *Tesis doctoral Universidad Politécnica de Valencia*, 1-300.

- McCusker, L., & Baerlocher, C. (2001). Chapter 3 Zeolite structures. En H. Van Bekkum, E. Flanigen, P. Jacobs, & J. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis* (págs. 37-67). Amsterdam: Elsevier.
- Moliner, M., Martínez, C., & Corma, A. (2015). Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. *Angewandte Chemie*, 3560 – 3579.
- Montes-Luna, A., Fuentes-López, N., Perera-Mercado, Y., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S., & García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 5-11.
- Morante, F., Ramos, V., Montalván, J., & Guerrero, J. (2005). Obtención de Zeolita Sintética Clinoptilolita en Condiciones de Laboratorio. *Revista Tecnológica ESPOL*, 113-118.
- Moshoeshoe, M., Nadiye-Tabbiruka, M., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 196-221.
- Munhoz, A., de Paiva, H., De Miranda, L., de Oliveira, E., Andrades, R., & Cabral, A. (2015). Synthesis and Characterization of Pseudoboehmite and Gamma Alumina. *Materials Science Forum*, 131-136.
- Muraoka Y, K. K. (1997). The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of AlPO_4 . *Physics and Chemistry of Minerals* 24, 243-253.
- Murayama, N., Okajima, N., Yamaoka, S., Yamamoto, H., & Shibata, J. (2006). Hydrothermal synthesis of AlPO_4 -5 type zeolitic materials by using aluminum dross as a raw material. *Journal of the European Ceramic Society*, 459-462.
- Mutalib, M., Rahman, M., Othman, M., Ismail, A., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 161-179.
- Onac, B., & Effenberger, H. (2007). Re-examination of berlinite (AlPO_4) from the Cioclovina Cave, Romania. *American Mineralogist*, 1998-2001.
- Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 978-982.

- Payra, P., & Dutta, P. (2003). Introduction. En S. Auerbach, K. Carrdo, & P. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology* (págs. 1-19). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Pereira, M., Rodríguez, R., Gutiérrez-Campos, D., & López, V. (2008). Desarrollo de un fosfato silicoaluminoso (SAPO-11). Parte 1: Métodos de síntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 91-98.
- Prado-Herrera, P., Garcia-Guinea, J., Crespo-Feo, E., & Correcher, V. (2010). Temperature-induced transformation of metavariscite to berlinite. *Phase Transitions*, 440-449.
- Presidencia de la República, M. d. (22 de Noviembre de 2018). *Procuraduría General de la República*. Obtenido de Sistema Costarricense de Información Jurídica: http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?nValor1=1&nValor2=75279
- Quesada, L. (2018). Optimización de la generación de hidrógeno mediante la reacción de reformado de glicerina con vapor de agua catalizada mediante nanopartículas de níquel (0) soportadas sobre alúmina gamma producida de residuos de la industria del anodizado de aluminio. Tesis de Licenciatura de Química, 1-124.
- Rahmati, M., & Modarress, H. (2012). The effects of structural parameters of zeolite on the adsorption of hydrogen: A molecular simulation study. *Molecular Simulations*, 1030-1047.
- Robson, H. (2001). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Netherlands: Elsevier Science B.V.
- Roth, W., Nachtigall, P., Morris, R., & Cejka, J. (2014). Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. *Chemical Reviews*, 4807-4837.
- Rungrojchaipon, P., Wang, X., & Jacobson, A. (2007). Crystal growth of AlPO₄-5, AlPO₄-15 and AlPO₄-21 from aluminium foil. *Microporus and Mesoporus Materials*, 478-484.
- Saborío, M. (2013). Síntesis y caracterización de Co y Ni soportados en alúmina, sintetizada a partir de los desechos de aluminio y su uso en la reacción de reformado de etanol, para la producción de hidrógeno. *Trabajo final de graduación de licenciatura de química*, 36-37.

- Serrano, F. (1993). SÍNTESIS DE LOS ALUMINOFOSFATOS $\text{AlPO}_4\text{-5}$, VPI-5 y $\text{AlPO}_4\text{-20}$. *Tesis de doctorado en Química. Universidad Complutense de Madrid*, 11-25.
- Sherman, J. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 3471–3478.
- Silva, K., Guilhen, S., Izidoro, J., & Fungaro, D. (2018). REMOVAL OF CADMIUM AND ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ZEOLITE SYNTHESIZED FROM COAL FLY ASH AND INDUSTRIAL ALUMINIUM WASTE. *12º Encontro Brasileiro sobre Adsorcao*, 1-6.
- Solís, L., & Amado, J. (2003). *Principios básicos de contaminación ambiental*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Souza, M., Simão, L., Klegues Montedo, O., Pereira, F., & Novaes de Oliveira, A. (2019). Aluminum anodizing waste and its uses: An overview of potential applications and market opportunities. *Waste Management*, 286-301.
- Sun, D., & Chao, Z. (2013). MeAPO_4 berlinite as an effective catalyst for mild oxidation of cyclohexane. *Advanced Materials Research*, 102-105.
- Suresh Kumar, B., Sajan, X., Lokanatha Ria, K., & Byrappa, K. (2010). Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{:AlPO}_4\text{-5}$ zeolites for the degradation of indigo carmine dye. *Indian Journal of Chemical Technology*, 191-197.
- Tao, S., Li, Xu, R., Li, D., Zhang, Q., Ma, H., . . . Tian, Z. (2016). One-step synthesis of honeycomb-like $\text{AlPO}_4\text{-11}$ macrostructures based on epitaxial growth and phase transformation mechanisms. *The Royal Society of Chemistry*, 1-4.
- Terzano, R., D'Alessandro, C., Spagnuolo, M., Romagnoli, M., & Medici, L. (2015). Facile Zeolite Synthesis from Municipal Glass and Aluminum Solid Wastes. *Clean Soil Air Water*, 1-8.
- Thomas, J., & Harris, D. (2016). Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy. *Energy & Environmental Science*, 687-708.
- Truong, B., Park, J., Kwon, O., & Park, I. (2018). Water adsorption capacity enhancement of ferroaluminophosphate ($\text{FAPO}_4\text{-5}$) by impregnation of CaCl_2 . *Materials Letters*, 137-139.

- Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T., Wang, Y., Kuo, H., & Kia, S. (2006). Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface & Coatings Technology*, 2634-2641.
- Uhlig, S., Muller, J., & Ulzurrum, J. (1995). Aplicaciones modernas del análisis de rayos X en la industria de la cerámica y del vidrio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 29-30.
- Ulagappan, N., & Frei, H. (2000). Redox Chemistry of Gaseous Reactants Inside Photoexcited FeAlPO₄ Molecular Sieve. *Journal Of Physical Chemistry*, 490-496.
- Ulate, D. (2013). Crabono total en el suelo y su efecto sobre la movilidad del agua. *Trabajo final de graduación para la licenciatura en química*, 11-22.
- Ulate-Segura, D., & Mata-Segreda, J. (2014). Drying kinetics as a method for the evaluation of relative diffusivity of water in porous biomass materials. *International Journal Of Renewable Energy and Biofuels*, 1-7.
- Uo, M., Wada, T., & Sugiyama, S. (2015). Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Japanese Dental Science Review*, 2-9.
- Van Grieken, R., & Markowicz, A. (1993). *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Van Steen, E., Callanan, L., & Claeys, M. (2004). *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials: Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25-30th April 2004*. Amsterdam: Elsevier.
- Vargas Camareno, M., & Montero Villalobos, M. (2006). Estudio del uso del lodo residual de la empresa Extralum S. A. como material alternativo en la fabricación de cementos especiales. *Tecnología en Marcha*, 17-26.
- Venkatathri, N. (2003). Synthesis of AlPO₄-31 from nonaqueous systems. *Materials Letters*, 241-244.
- Venkatathri, N. (2005). Synthesis and characterization of AlPO₄-21 from aqueous and non aqueous systems. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 18-27.
- Venkatathri, N., & Aswin, G. (2004). Synthesis and characterization of CoAlPO₄-5 and CoAlPO₄-31 molecular sieves. *Indian Journal of Chemical Technology*, 843-847.

- Wang, P., Wang, C., Lv, G., Li, P., Hou, G., Qu, W., . . . Tian, Z. (2020). Synthesis of regularly shaped AlPO₄-11 molecular sieve through a solid transformation approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1-7.
- Webb, P., & Orr, C. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*. USA: Micromeritics Instrument Corporation.
- Wilson, S., Lok, B., & Flanige, E. (1982). *Patente n° 4,310,440*. United States.
- Wobrauschek, P., & Strelt, C. (2010). Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis. En P. Wobrauschek, & C. Strelt, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (págs. 1-17). Suecia: John Wiley & Sons Ltd.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapore: John Wiley and Sons.
- Yeom, Y., Ulagappan, N., & Frei, H. (2002). Chemical Reactivity of Formaldehyde in a FeAlPO₄ Sieve. *American Chemical Society*, 3345-3349.
- Yu, J. (2008). Synthesis of Zeolites. En J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, & F. Schuth, *Introduction to Zeolite Science and Practice* (págs. 40-102). Amsterdam: Elsevier.
- Zhang, M., El-Korchi, T., Zhang, G., Liang, J., & Tao, M. (2014). Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud-fly ash based geopolymers. *Fuel*, 315-325.
- Zhu, G., Qiu, S., Gao, F., Wu, G., Wang, R., Li, B., . . . Terasaki, O. (2001). Synthesis of aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11 nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129-135.

ANEXOS

ANEXO 1: Equipos y reactivos utilizados durante el proceso de investigación

Cuadro 14. Reactivos químicos utilizados durante la elaboración del proyecto de tesis

Reactivo (grado)	Marca	Observaciones
DAAI	*	Aportada por la empresa donde se realiza el proceso de anodizado de aluminio
Ácido fosfórico 85 %	Sigma Aldrich	NA
Trietilamina > 99 %	Sigma Aldrich	Se destiló antes de usar
Triisopropilato de aluminio	Sigma Aldrich	NA
Ácido fluorhídrico (grado reactivo)	Sigma Aldrich	NA
Di-n-propilamina	Sigma Aldrich	Se destiló antes de usar
Metasilicato de sodio	Sigma Aldrich	NA
Aluminato de sodio	NA	Elaborado en el laboratorio
Hidróxido de sodio (para análisis)	Merck	NA
Óxido de aluminio	Sigma Aldrich	NA
Óxido de cobalto	Sigma Aldrich	NA
Pseudoboehmita	NA	Elaborado en el laboratorio
Nitrato de aluminio nonahidratado	Sigma-Aldrich	NA
Alcohol polivinílico 99 % hidrolizado	Sigma Aldrich	NA
Hidróxido de amonio 28 %	Sigma Aldrich	NA
Nitrato de hierro nonahidratado	Sigma Aldrich	NA
Amoníaco	Refrigeración industrial Beirute	NA
Alcohol isopropílico	Sigma Aldrich	NA
Disolución de ácido clorhídrico 0,05 mol/L	NA	Aportado y valorado por la Proveeduría de química

Cuadro 15. Equipos de laboratorio requeridos para la ejecución de la tesis.

Equipo	Marca	Modelo	Ubicación
Espectrómetro FRX	Amptek	XR-100CR	CICANUM-UCR
Espectrómetro DRX	Bruker	D8 Advance	EQ-UCR
Microscopio electrónico de barrido	Hitachi	S-3700n	CIEMIC-UCR
BET	--	--	EQ-UCR
Analizador de humedad	OHAUS	--	EQ-UCR
Equipo de análisis termogravimétrico (TGA)	TA Instruments	Q5000	LANAMME-UCR
Mufla	Lindberg blue	--	CICANUM-UCR
Horno	Lab Companion	OV-12	CICANUM-UCR
Mortero de ágata	Eritsch	02-102	CICANUM-UCR
Tamizador	Fritsch	--	CICANUM-UCR

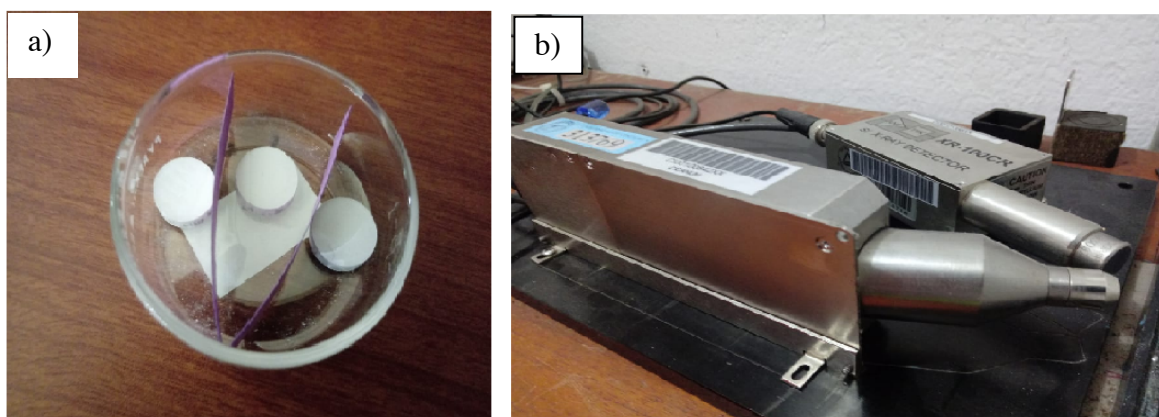


Figura 42. a) Pastillas del DAAI-1 para irradiar en el sistema de FRX. b) Sistema de irradiación y detección de FRX



Figura 43. Difractómetro de Rayos X utilizado para los análisis de DRX de los zeotipos.

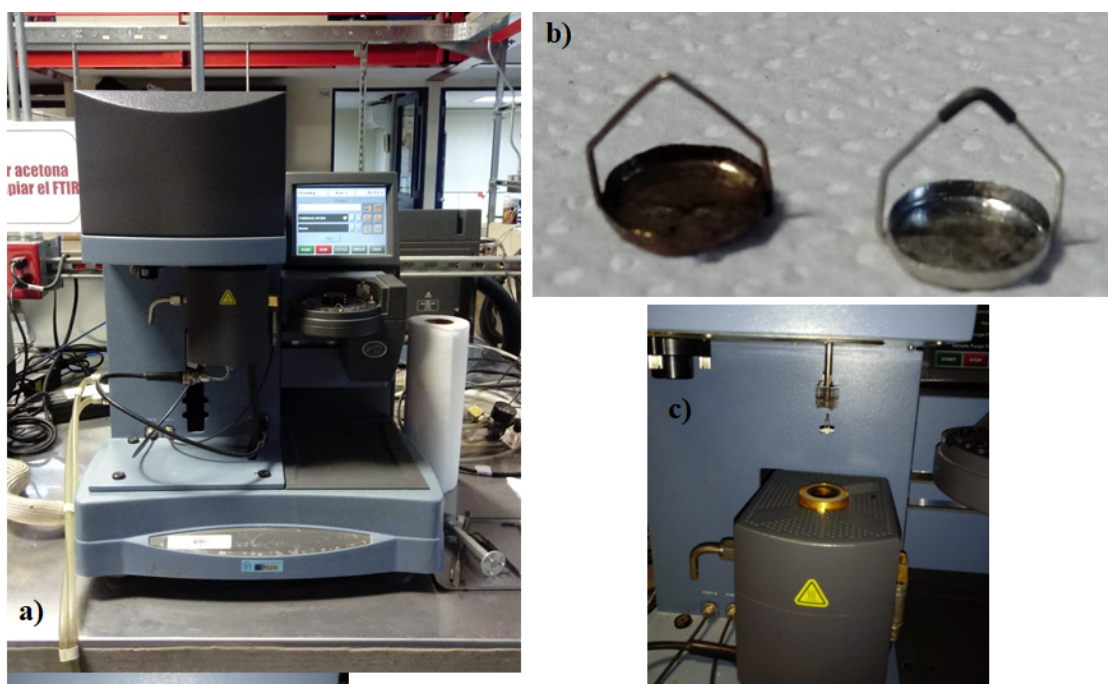


Figura 44. a) Equipo utilizado para el análisis termogravimétrico del DAAI-1. b) Portamuestras donde se coloca la muestra para llevar a cabo el análisis. c) Colocación de la muestra en el horno del TGA.

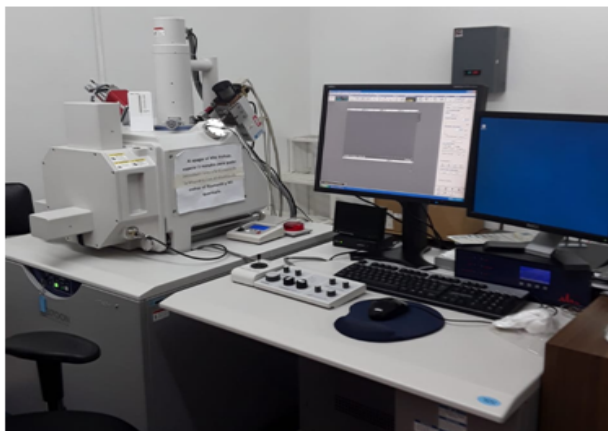


Figura 45. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3700N



Figura 46. Balanza de humedad OHAUS™ MB35 utilizada para la determinación de la porosidad dinámica de los zeotipos

ANEXO 2: Resultados de MER

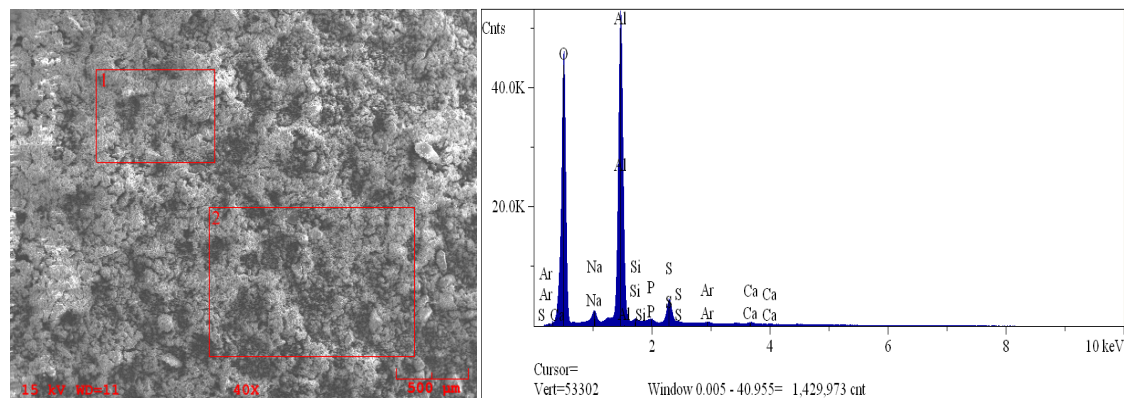


Figura 47. Análisis de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente)

Cuadro 16. Resultados de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente) medición en punto 1.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	1
C	Calc	0.112	0.069	wt. %	
O	Calc	69.647	57.374	wt. %	
Na	Calc	1.580	1.871	wt. %	
Al	Calc	25.589	35.549	wt. %	
Si	Calc	0.264	0.382	wt. %	
P	Calc	0.314	0.501	wt. %	
S	Calc	2.161	3.568	wt. %	
Ar	Calc	0.136	0.279	wt. %	
Ca	Calc	0.197	0.406	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

Cuadro 17. Resultados de MER para la muestra 01-41-01-2014 (DAAI-1 a T.Ambiente) medición en punto 2.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	1
C	Calc	5.590	3.566	wt. %	
O	Calc	67.107	57.019	wt. %	
Na	Calc	1.383	1.689	wt. %	
Al	Calc	23.710	33.974	wt. %	
P	Calc	0.202	0.333	wt. %	
S	Calc	2.008	3.420	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

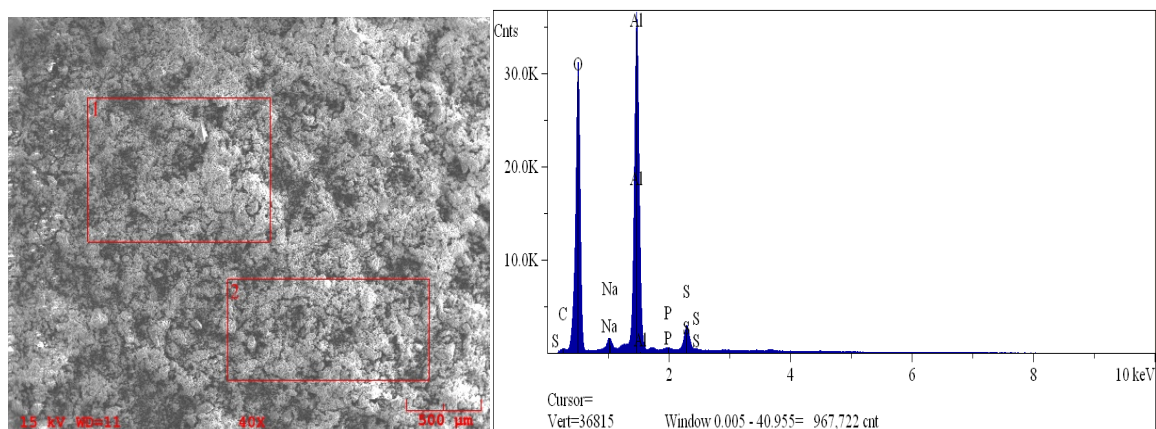


Figura 48. Análisis de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C)

Cuadro 18. Resultados de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C) medición en punto 1.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	2
C	Calc	1.976	1.235	wt. %	
O	Calc	68.805	57.298	wt. %	
Na	Calc	1.402	1.678	wt. %	
Al	Calc	25.335	35.580	wt. %	
P	Calc	0.200	0.323	wt. %	
S	Calc	2.099	3.503	wt. %	
Ca	Calc	0.184	0.383	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

Cuadro 19. Resultados de MER para la muestra 01-42-01-2014 (DAAI-1 100°C) medición en punto 2

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	2
C	Calc	4.622	2.925	wt. %	
O	Calc	67.044	56.522	wt. %	
Na	Calc	1.479	1.791	wt. %	
Al	Calc	24.651	35.047	wt. %	
P	Calc	0.201	0.329	wt. %	
S	Calc	2.004	3.386	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

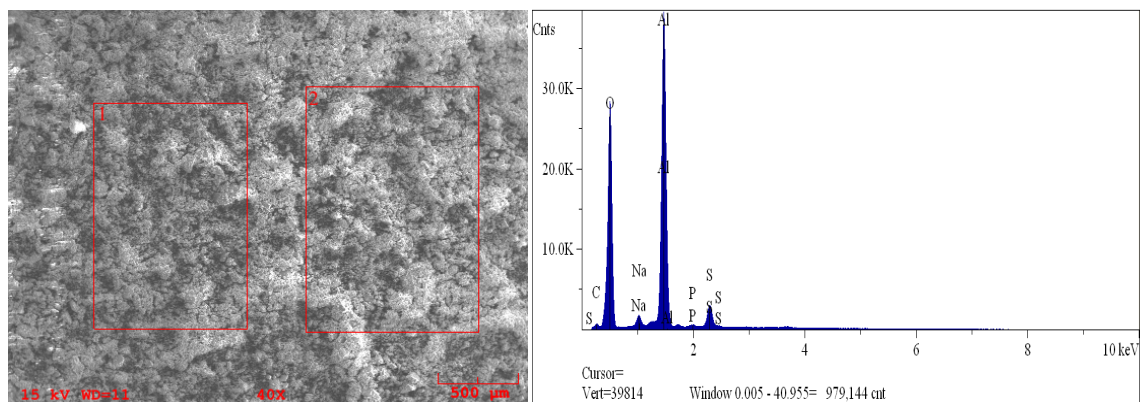


Figura 49. Análisis de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C)

Cuadro 20. Resultados de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C) medición en punto 1.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	3
C	Calc	6.719	4.226	wt. %	
O	Calc	63.132	52.891	wt. %	
Na	Calc	1.474	1.775	wt. %	
Al	Calc	26.394	37.290	wt. %	
P	Calc	0.196	0.318	wt. %	
S	Calc	2.085	3.501	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

Cuadro 21. Resultados de MER para la muestra 01-43-01-2014 (DAAI-1 300°C) medición en punto 2.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	3
C	Calc	5.654	3.540	wt. %	
O	Calc	63.846	53.249	wt. %	
Na	Calc	1.456	1.745	wt. %	
Al	Calc	26.674	37.517	wt. %	
P	Calc	0.227	0.366	wt. %	
S	Calc	2.143	3.583	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

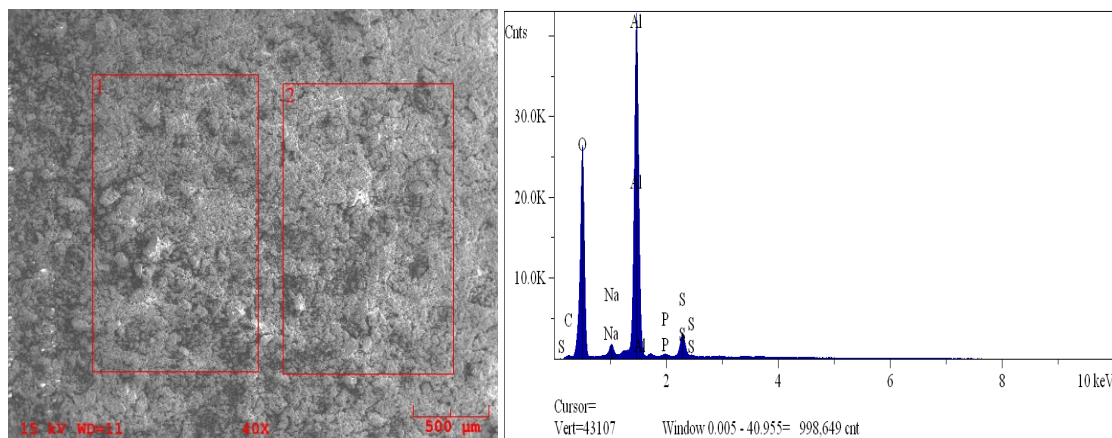


Figura 50. Análisis de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C)

Cuadro 22. Resultados de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C) medición en punto 1.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	4
C	Calc	4.749	2.918	wt. %	
O	Calc	61.867	50.643	wt. %	
Na	Calc	1.536	1.806	wt. %	
Al	Calc	29.230	40.350	wt. %	
P	Calc	0.239	0.379	wt. %	
S	Calc	2.380	3.904	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

Cuadro 23. Resultados de MER para la muestra 01-44-01-2014 (DAAI-1 500°C) medición en punto 2.

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	4
C	Calc	3.603	2.199	wt. %	
O	Calc	62.223	50.592	wt. %	
Na	Calc	1.581	1.848	wt. %	
Al	Calc	29.950	41.067	wt. %	
P	Calc	0.223	0.352	wt. %	
S	Calc	2.420	3.943	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

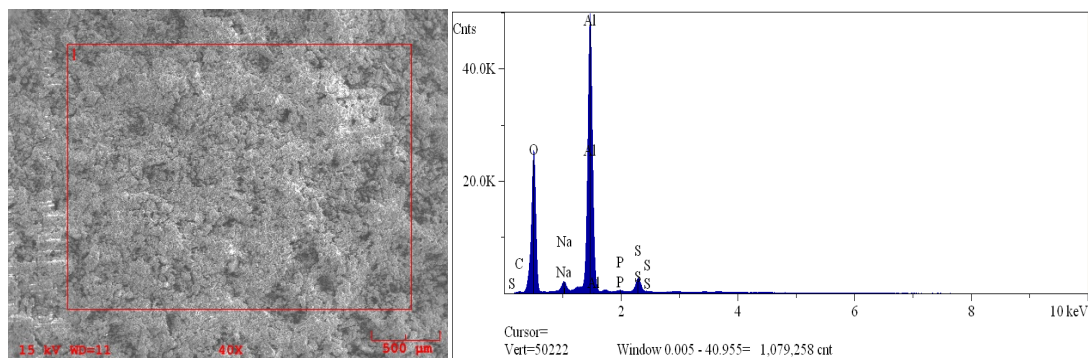


Figura 51. Análisis de MER para la muestra 01-45-01-2014 (DAAI-1 700°C)

Cuadro 24. Resultados de MER para la muestra 01-45-01-2014 (DAAI-1 700°C)

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	5
C	Calc	3.430	2.060	wt. %	
O	Calc	59.241	47.400	wt. %	
Na	Calc	1.861	2.139	wt. %	
Al	Calc	33.291	44.920	wt. %	
P	Calc	0.220	0.341	wt. %	
S	Calc	1.957	3.139	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

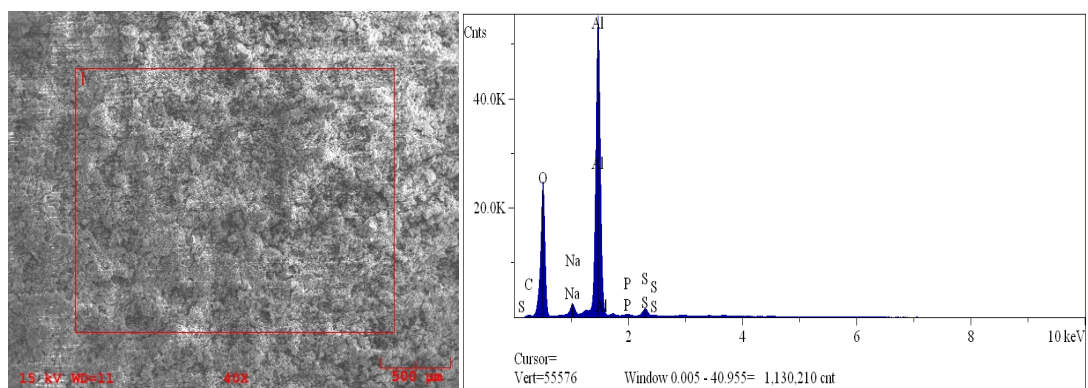


Figura 52. Análisis de MER para la muestra 01-46-01-2014 (DAAI-1 900°C)

Cuadro 25. Resultados de MER para la muestra 01-46-01-2014 (DAAI-1 900°C)

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	6
C	Calc	4.584	2.745	wt. %	
O	Calc	56.656	45.198	wt. %	
Na	Calc	1.989	2.280	wt. %	
Al	Calc	35.511	47.774	wt. %	
P	Calc	0.233	0.359	wt. %	
S	Calc	1.028	1.643	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

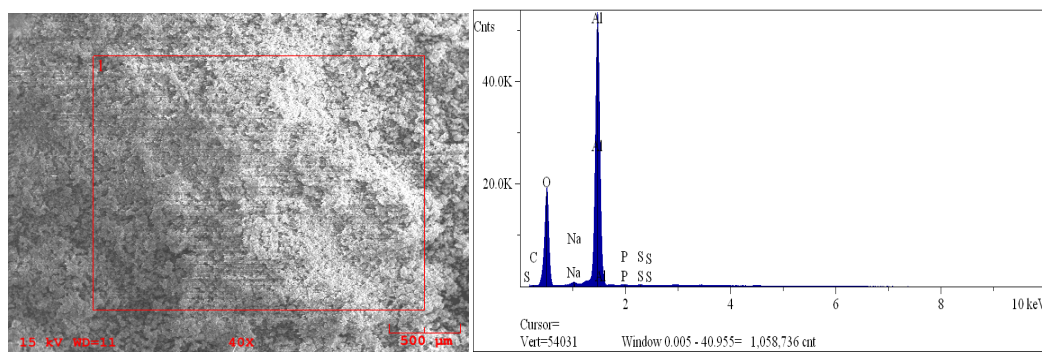


Figura 53. Análisis de MER para la muestra 01-47-01-2014 (DAAI-1 1100°C)

Cuadro 26. Resultados de MER para la muestra 01-47-01-2014 (DAAI-1 1100°C)

Component	Type	Mole Conc.	Conc.	Units	7
C	Calc	3.596	2.117	wt. %	
O	Calc	54.974	43.115	wt. %	
Na	Calc	0.607	0.684	wt. %	
Al	Calc	40.420	53.461	wt. %	
P	Calc	0.223	0.339	wt. %	
S	Calc	0.181	0.284	wt. %	
		100.000	100.000	wt. %	Total

ANEXO 3: Espectros de FRX

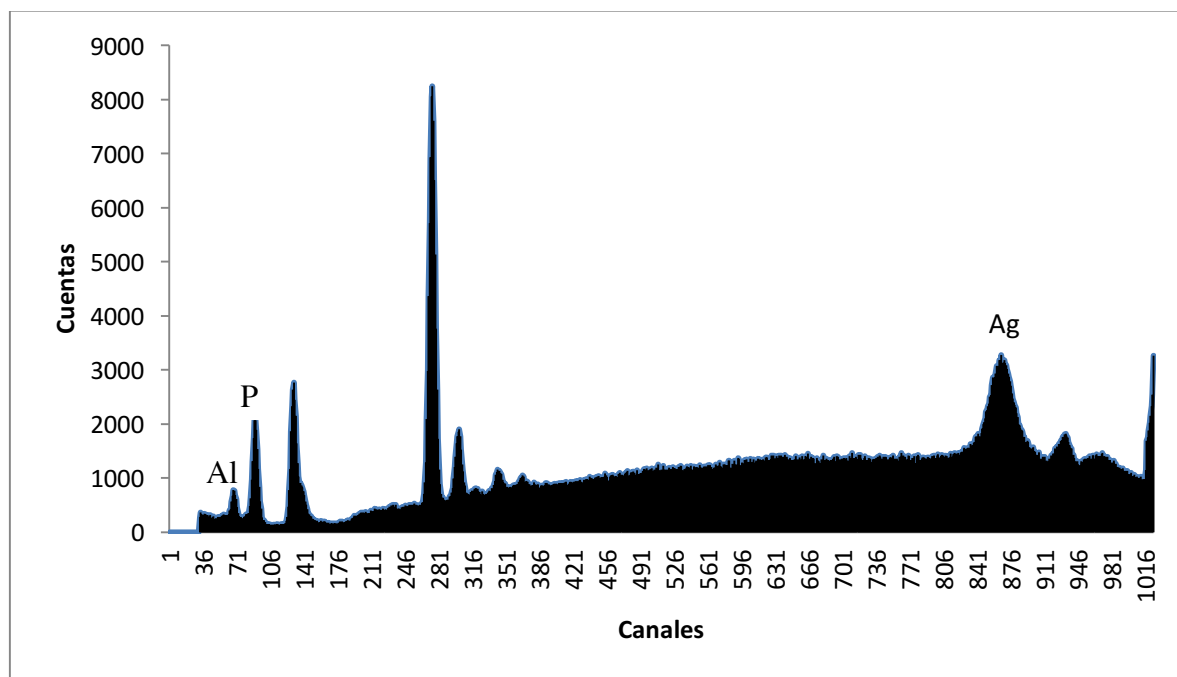


Figura 54. Espectro de FRX de la muestra 01-98-02-2018 ($\text{AlPO}_4\text{-5}$: síntesis original)

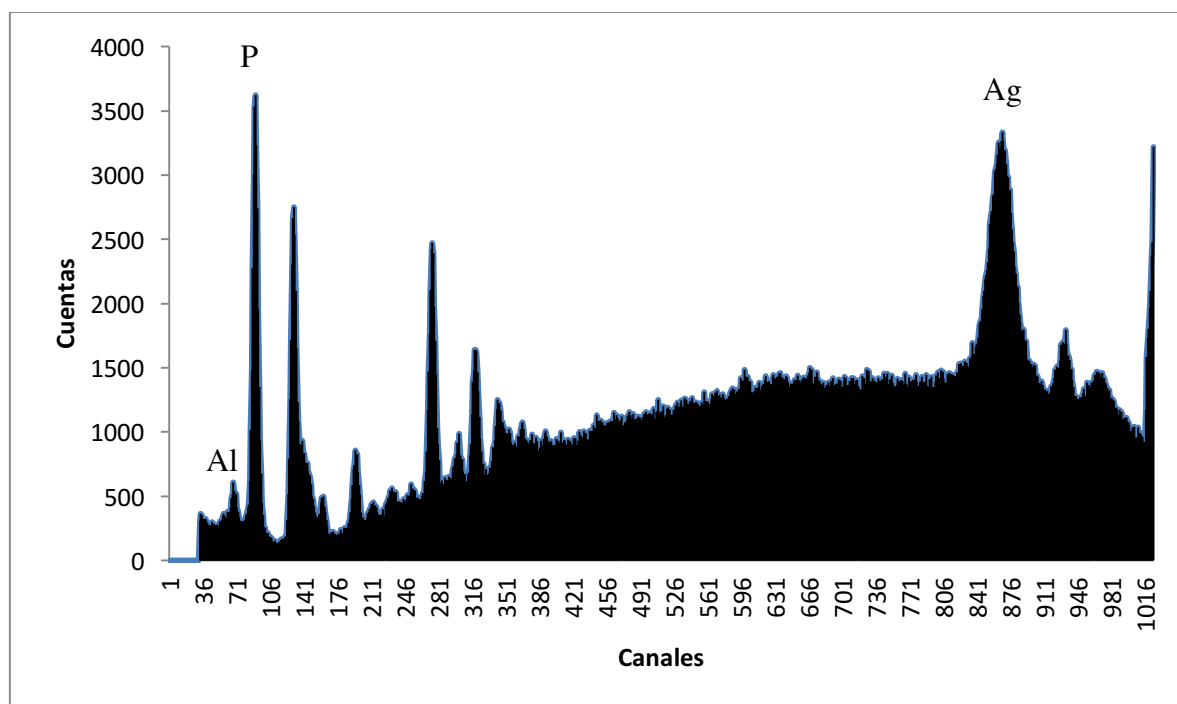


Figura 55. Espectro de FRX de la muestra 01-108-01-2018 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir de DAAI-1 a T. Ambiente)

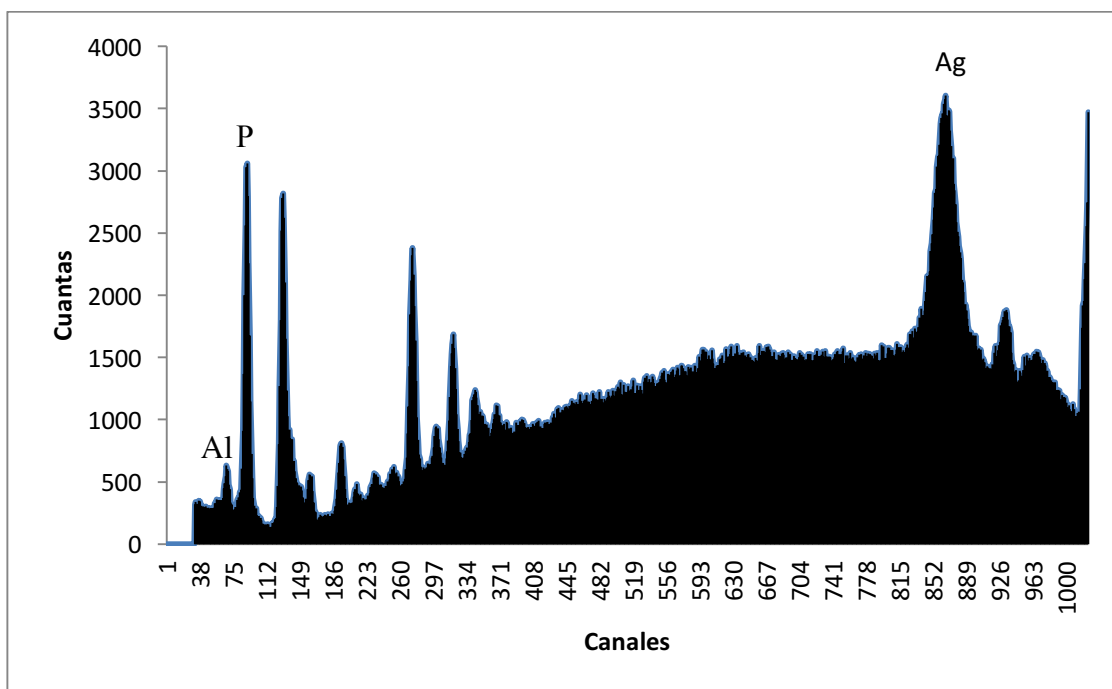


Figura 56. Espectro de FRX de la muestra 01-108-02-2018 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir de DAAI-1 a $700\text{ }^\circ\text{C}$)

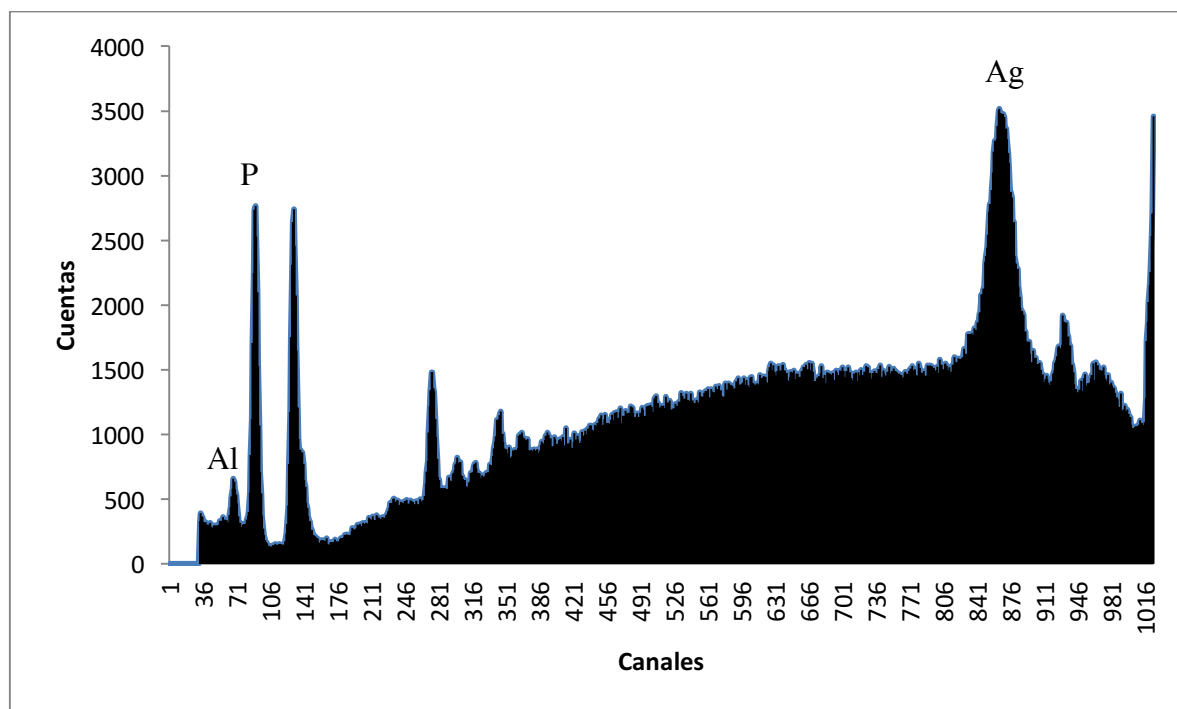


Figura 57. Espectro de FRX de la muestra 01-111-02-2018 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ a partir $\text{Al}(\text{OH})_3$)

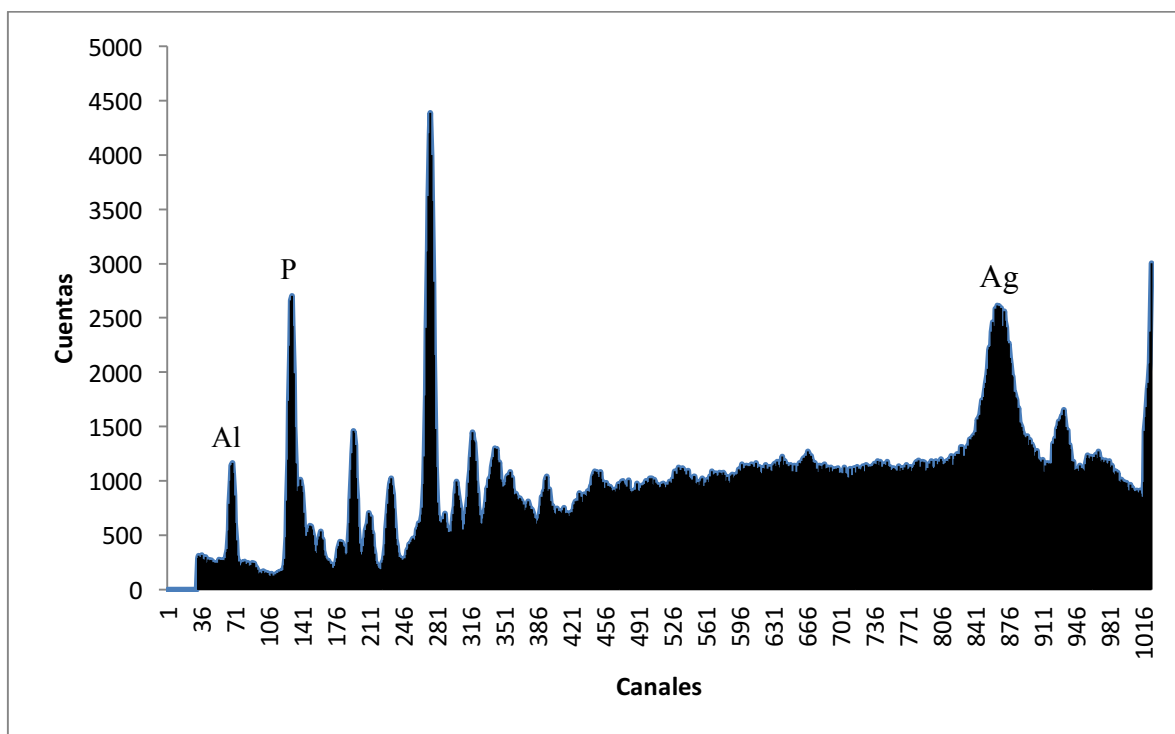


Figura 58. Espectro de FRX de la muestra 01-112-01-2018 (Berlinita)

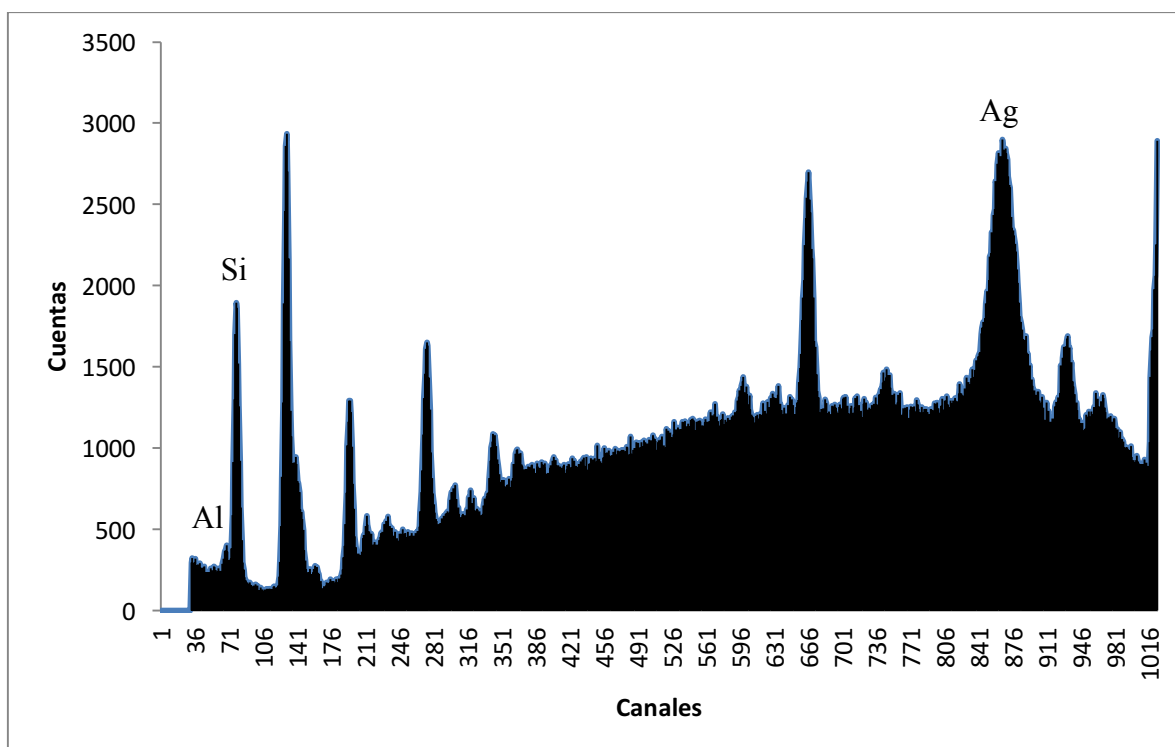


Figura 59. Espectro de FRX de la muestra 01-113-01-2018 (Zeolita A)

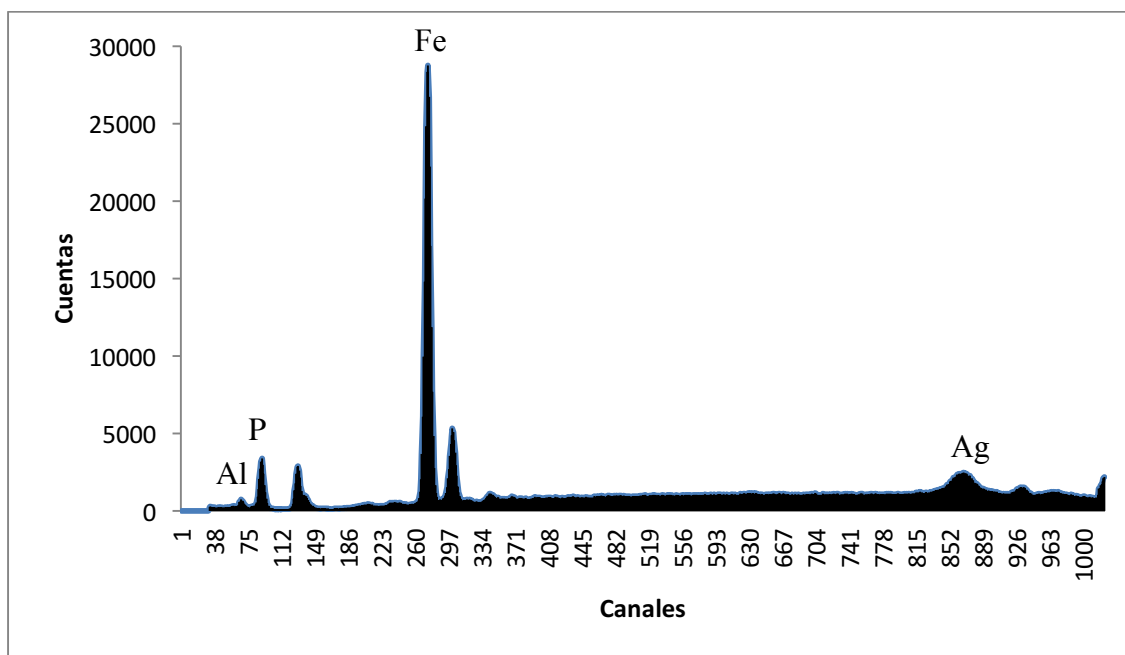


Figura 60. Espectro de FRX de la muestra 01-138-01-2019 ($\text{FeAlPO}_4\cdot 5$ a partir de Al_2O_3)

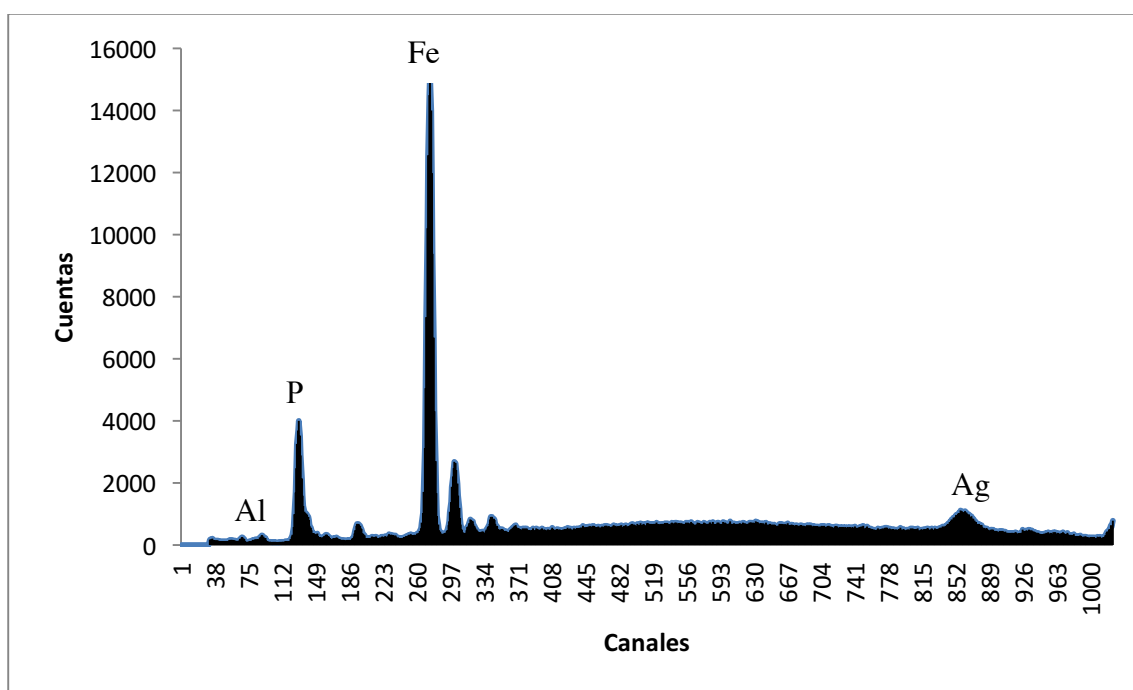


Figura 61. Espectro de FRX de la muestra 01-138-02-2019 ($\text{FeAlPO}_4\cdot 5$ a partir de DAAI-1 a 1100°C)

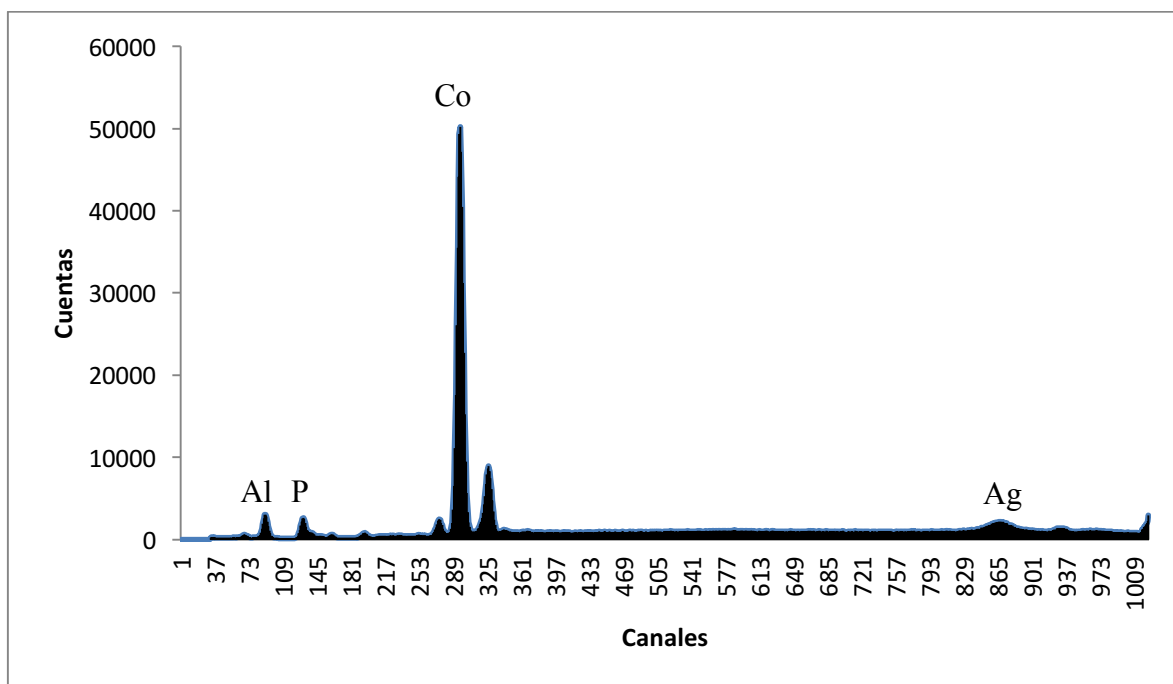


Figura 62. Espectro de FRX de la muestra 01-141-01-2019 ($\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ a partir de DAAl-1 a 300 °C)

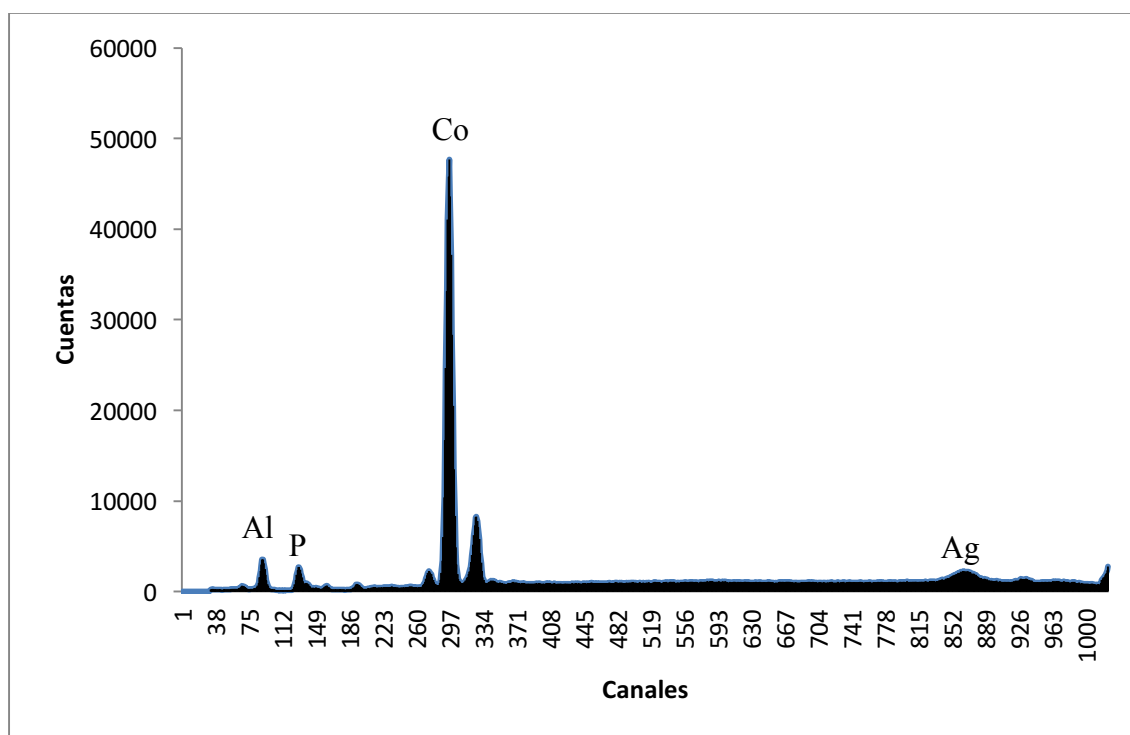


Figura 63. Espectro de FRX de la muestra 01-141-02-2019 ($\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ a partir de DAAl-1 a 300 °C)

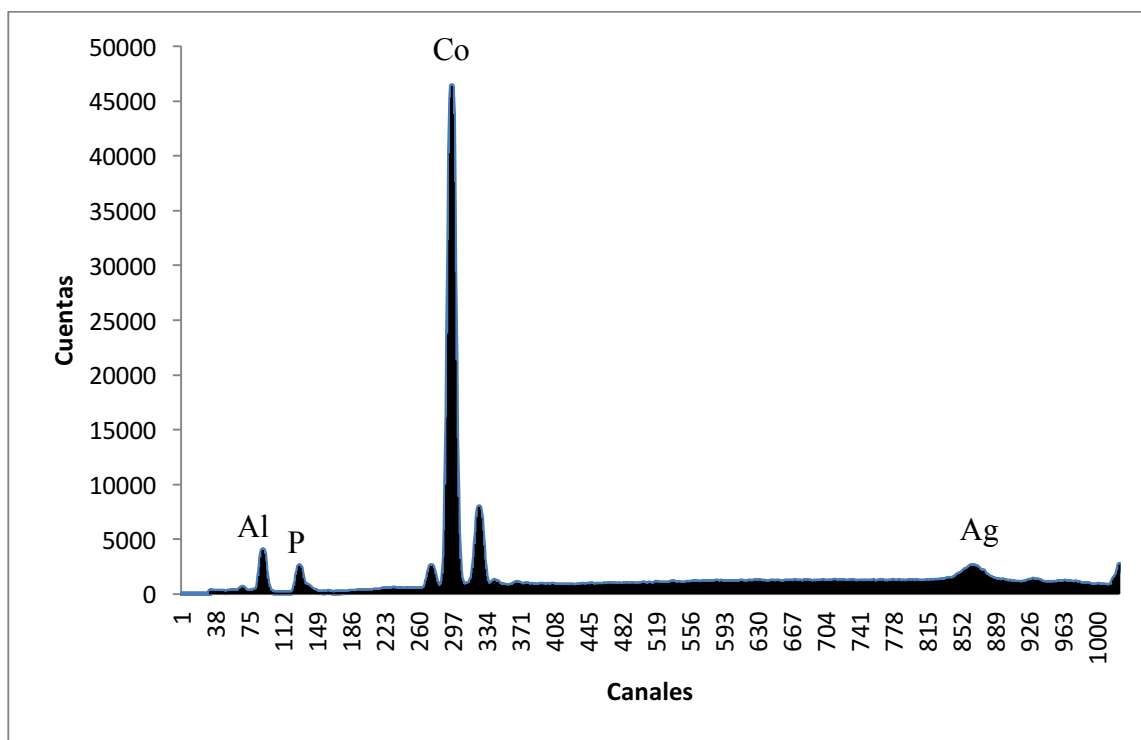


Figura 64. Espectro de FRX de la muestra 01-142-01-2019 ($\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ a partir de AlOOH)

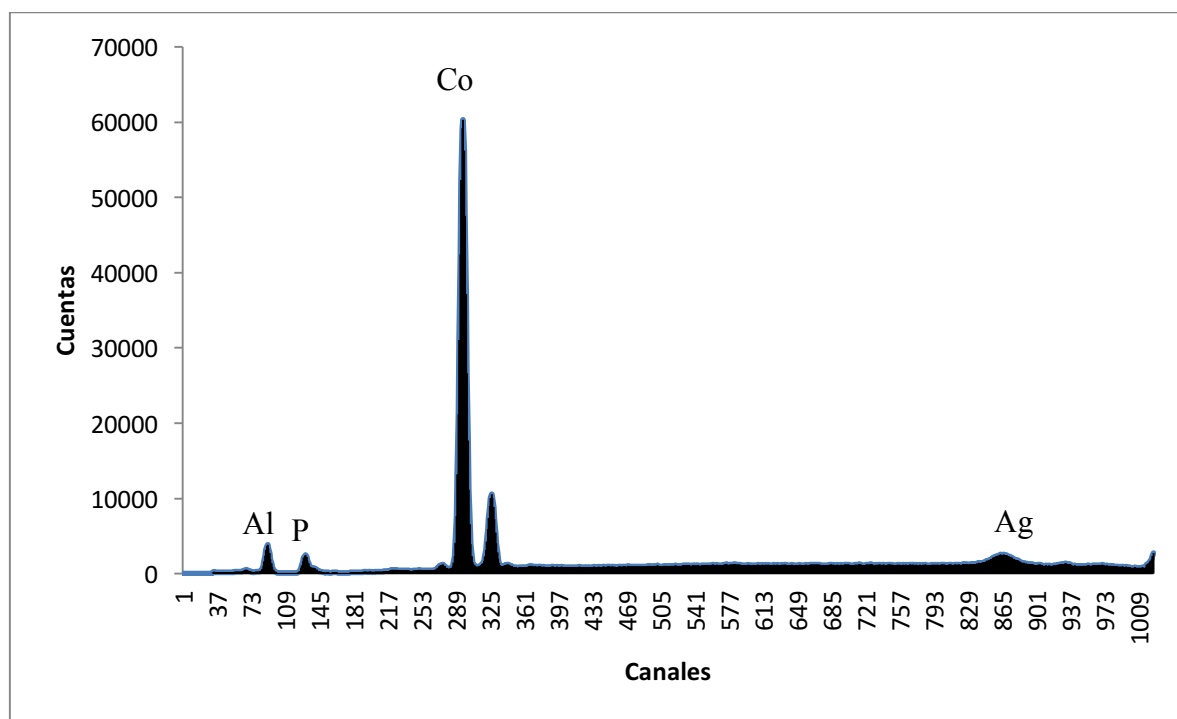


Figura 65. Espectro de FRX de la muestra 01-142-02-2019 ($\text{CoAlPO}_4\text{-31}$ a partir de AlOOH)

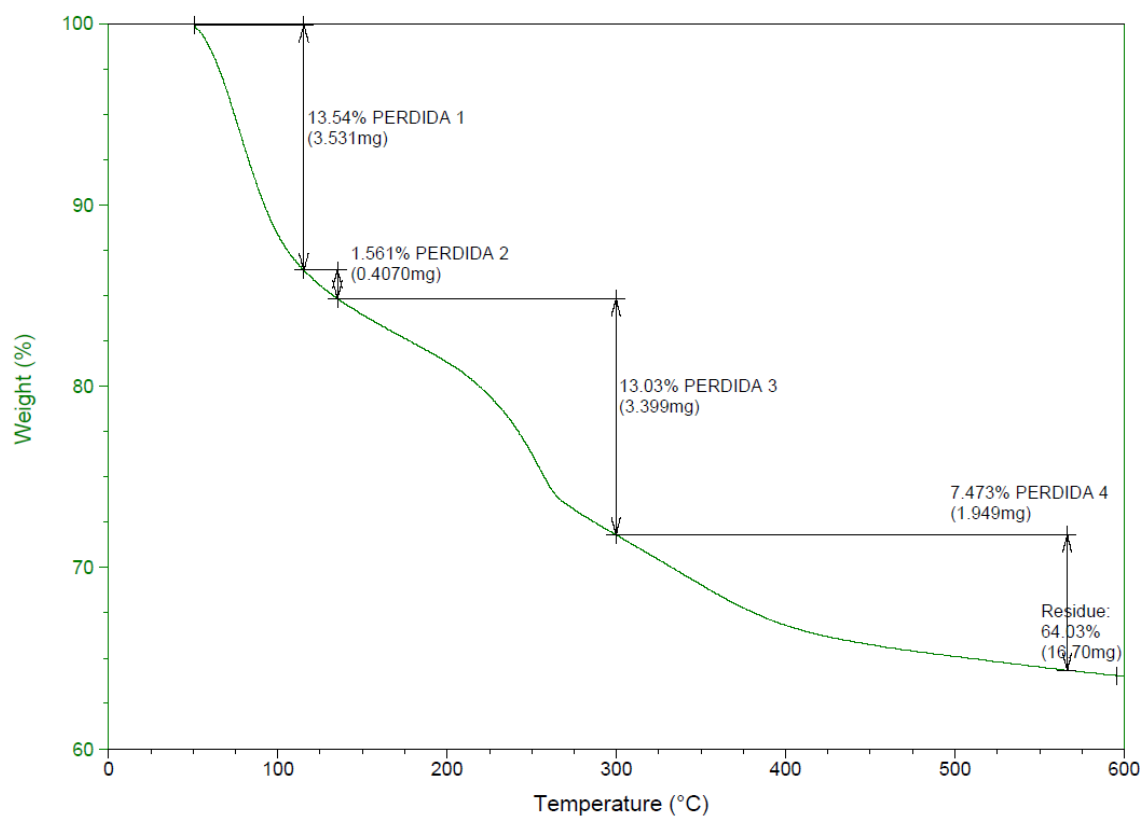
ANEXO 4:Resultados de TGA

Figura 66. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a T.Ambiente

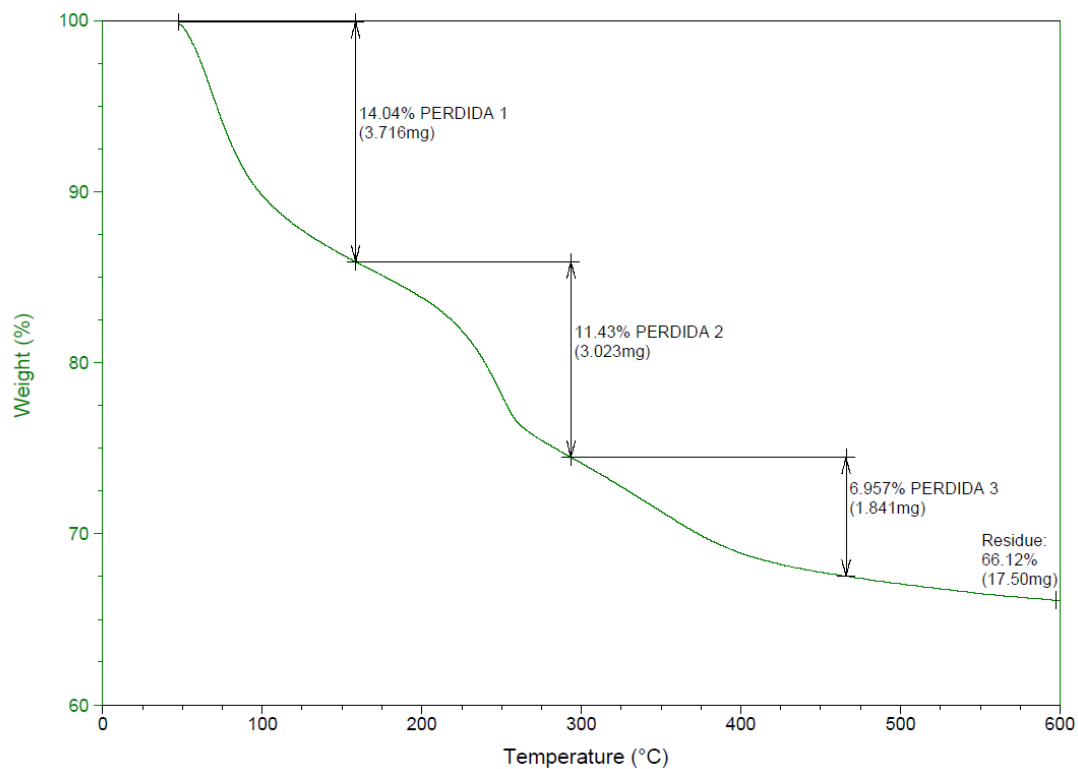


Figura 67. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 100 °C

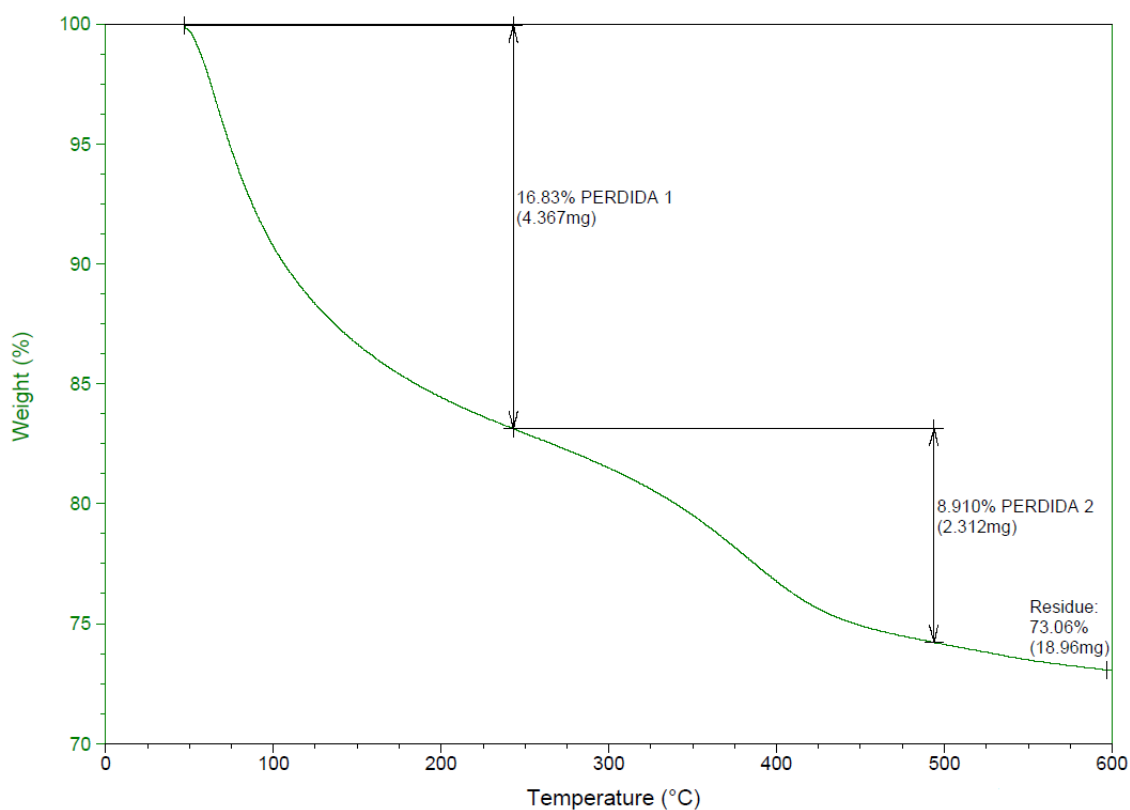


Figura 68. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 300 °C

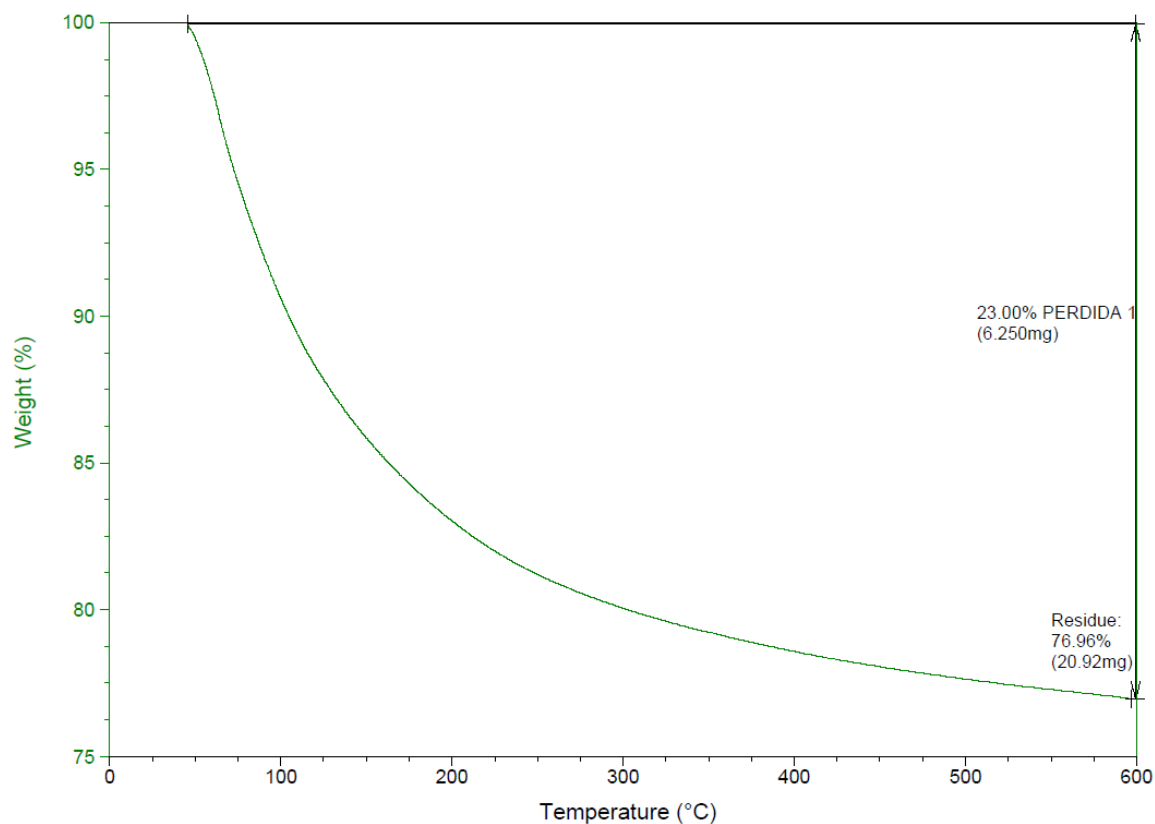


Figura 69. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 500 °C

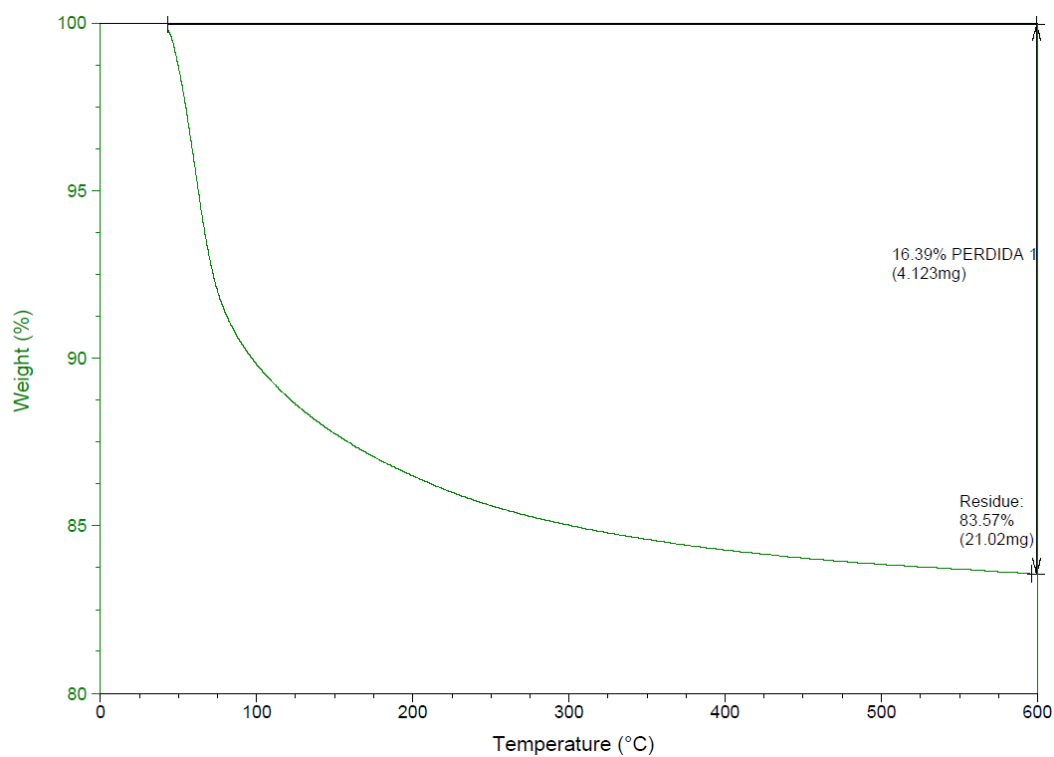


Figura 70. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 700 °C

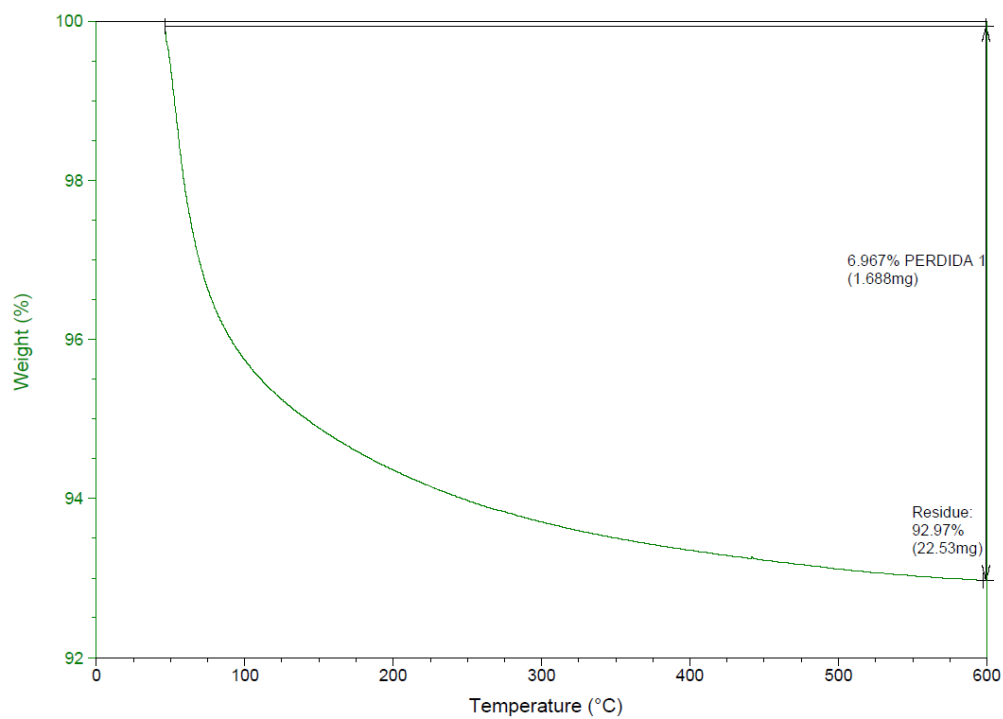


Figura 71. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 900 °C

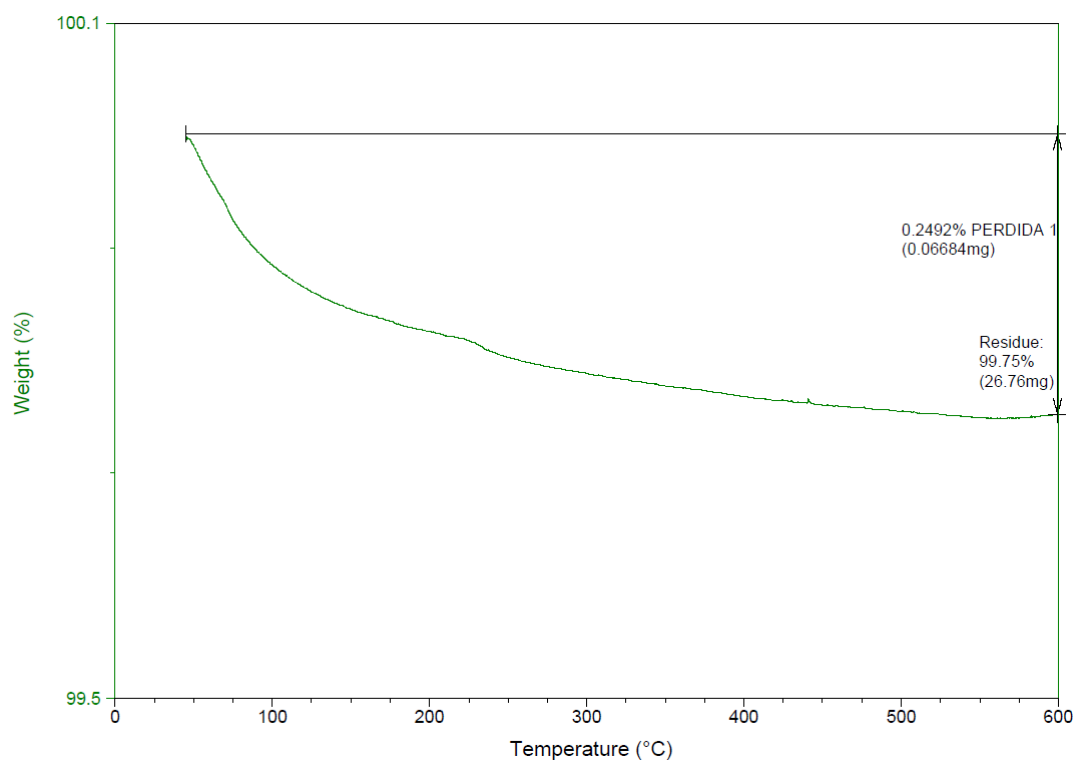


Figura 72. Análisis de TGA para el desecho DAAI-1 a 1100 °C

ANEXO 5: Resultados de BET

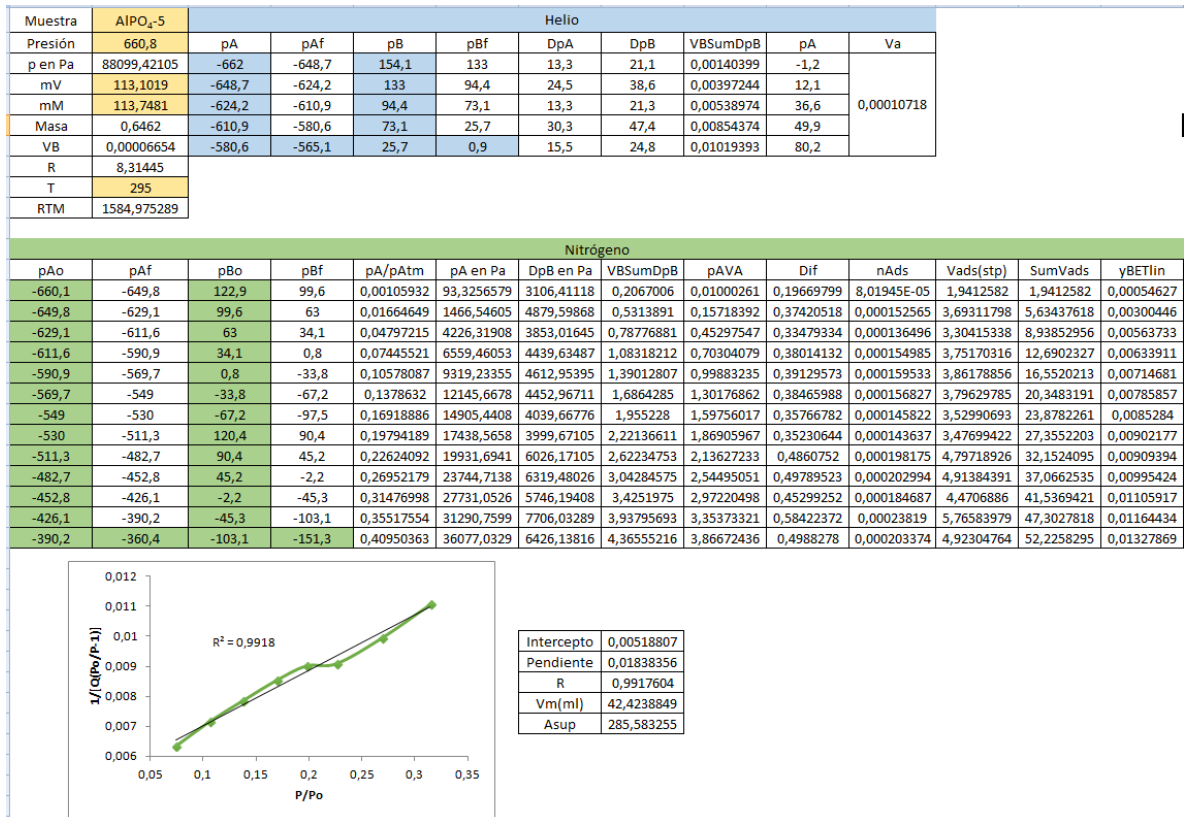


Figura 73. Determinación de BET para el AlPO₄-5 (01-52-01-2014)

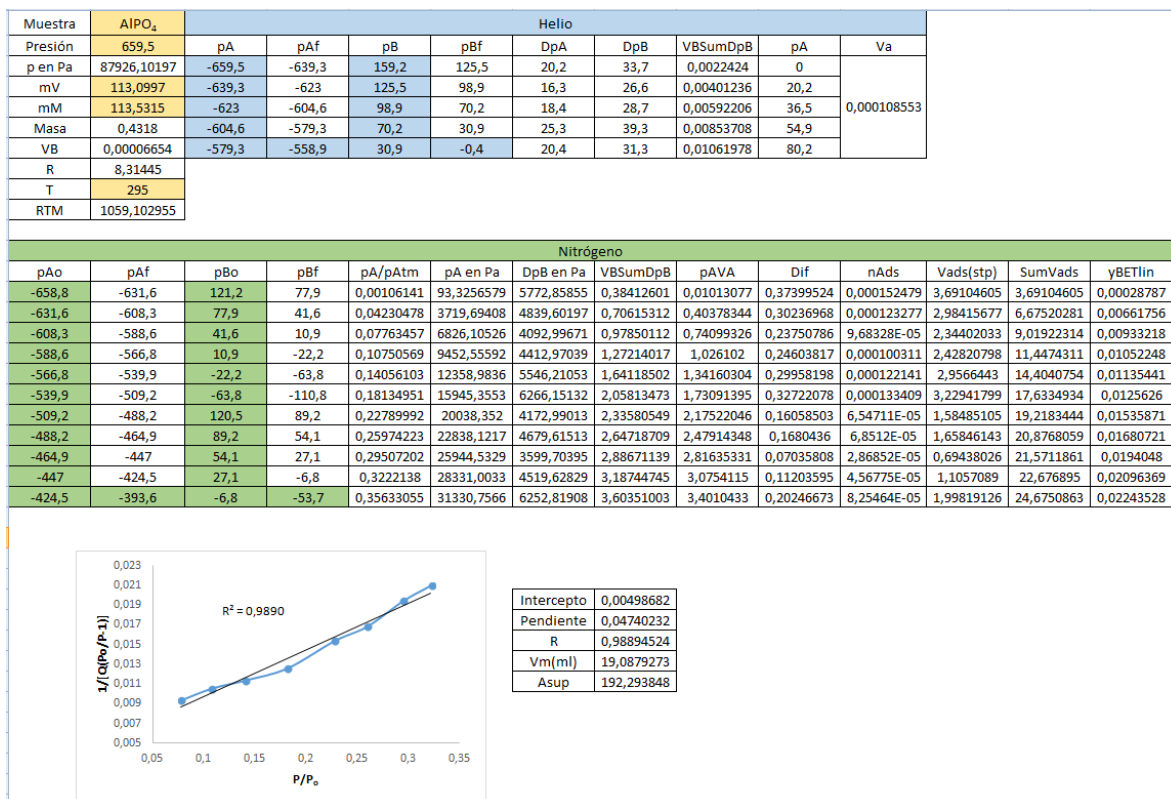
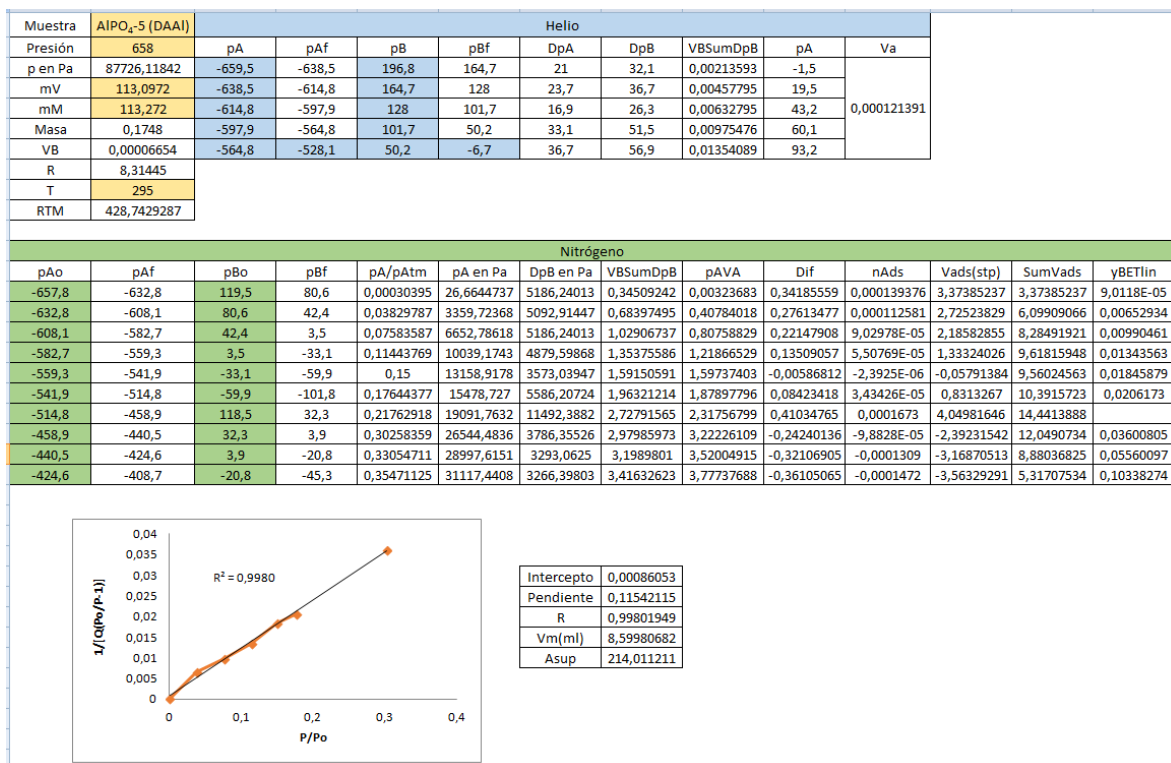


Figura 74. Determinación de BET para la Berlinita (01-62-01-2014)

Figura 75. Determinación de BET para el AlPO₄-5 (01-80-02-2016)

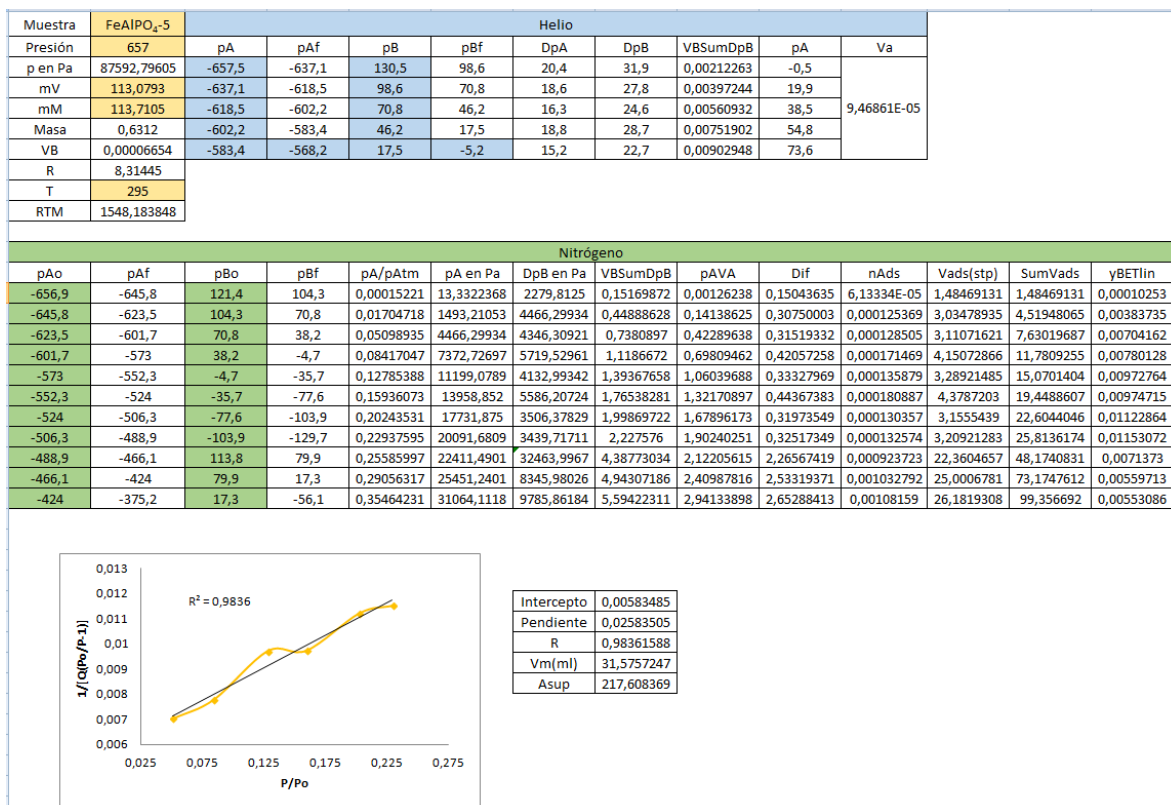


Figura 76. Determinación de BET para el FeAlPO₄-5 (01-89-04-2016)

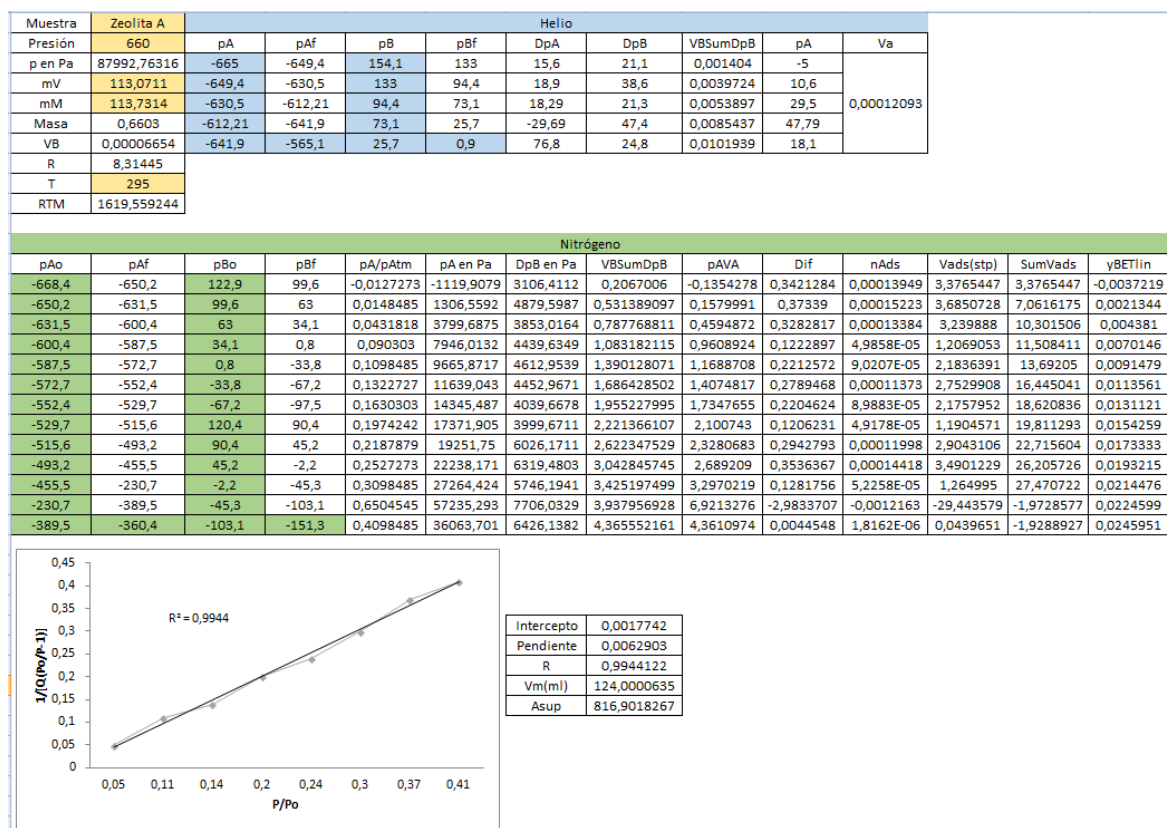


Figura 77. Determinación de BET para la zeolita A (01-115-01-2018)

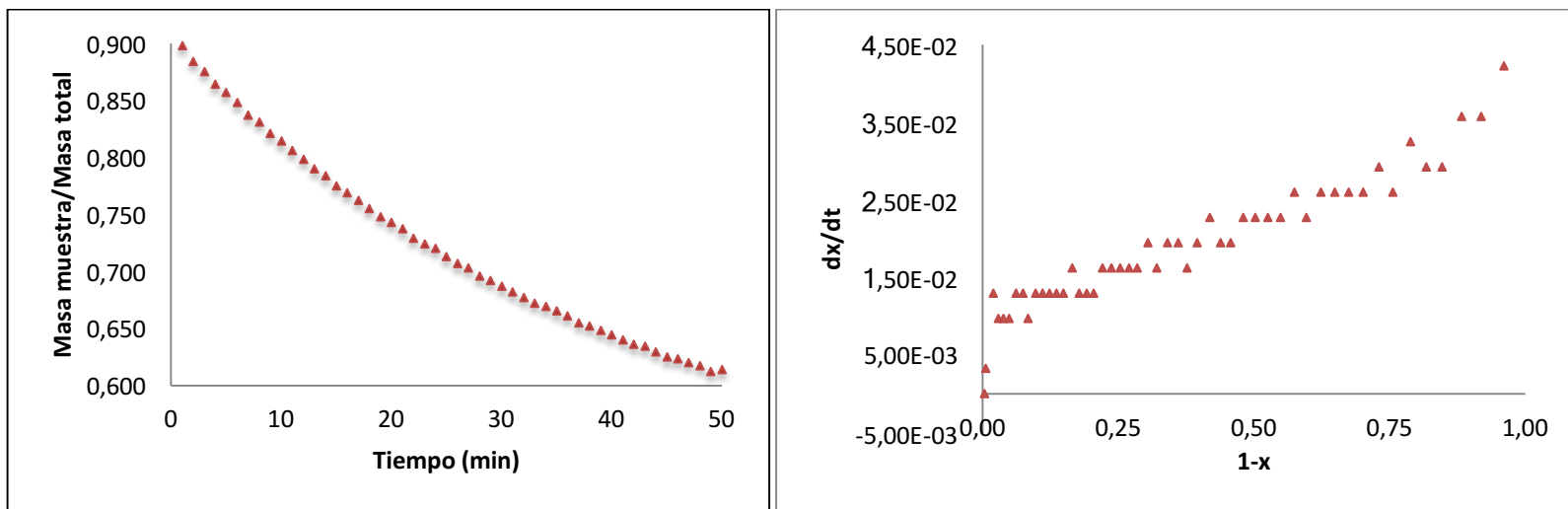
ANEXO 6: Resultados de secado dinámico

Figura 78. Curva de secado para la muestra 01-111-02-2018 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$) en su forma cruda y diferencial.

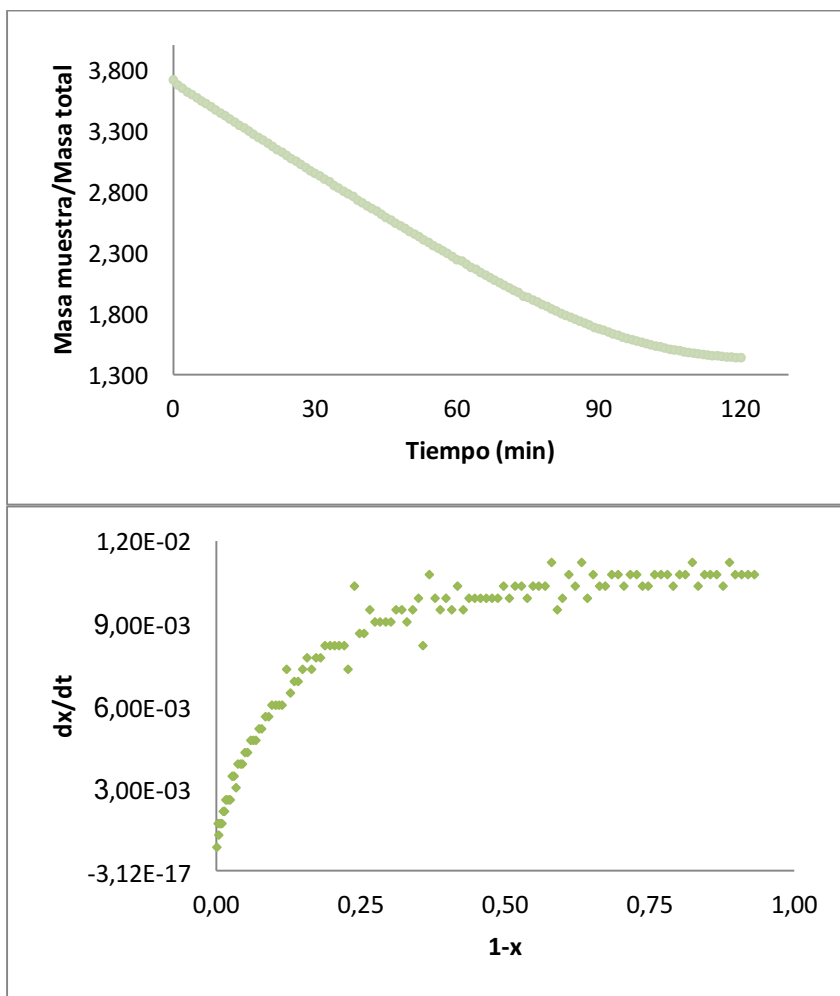


Figura 79. Curva de secado para la muestra 01-98-02-2018 ($AlPO_4-5$) en su forma cruda y diferencial.

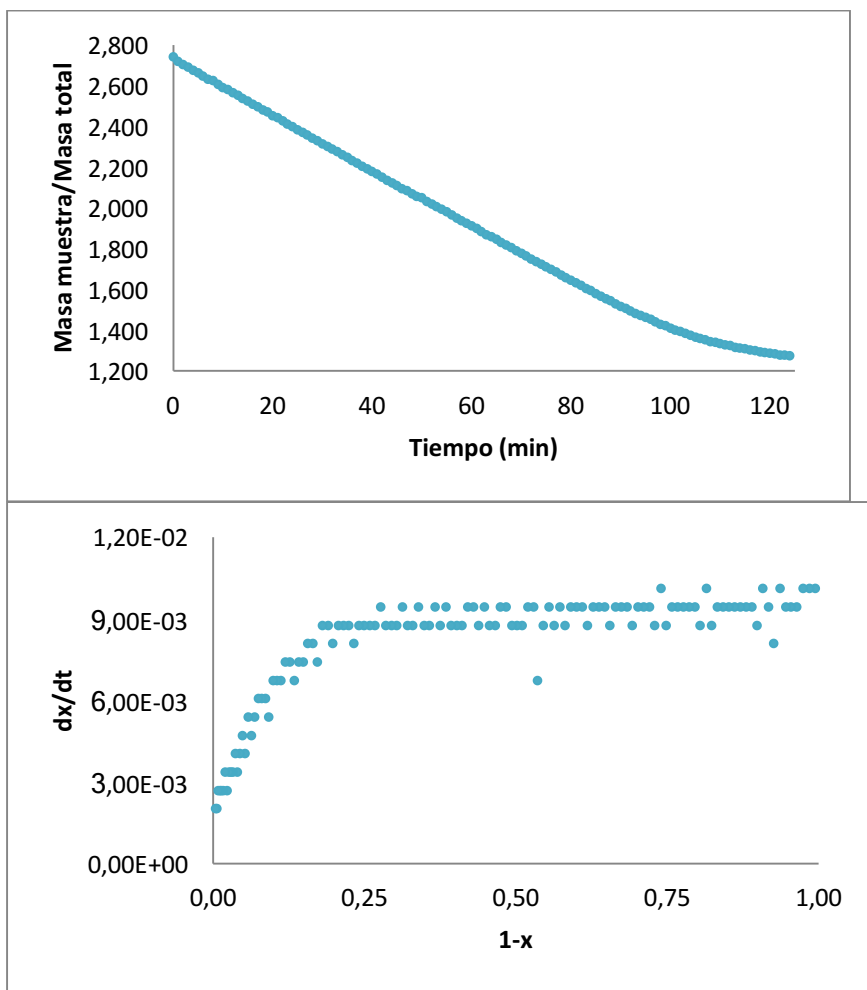


Figura 80. Curva de secado para la muestra 01-112-01-2018 (AlPO_4) en su forma cruda y diferencial.

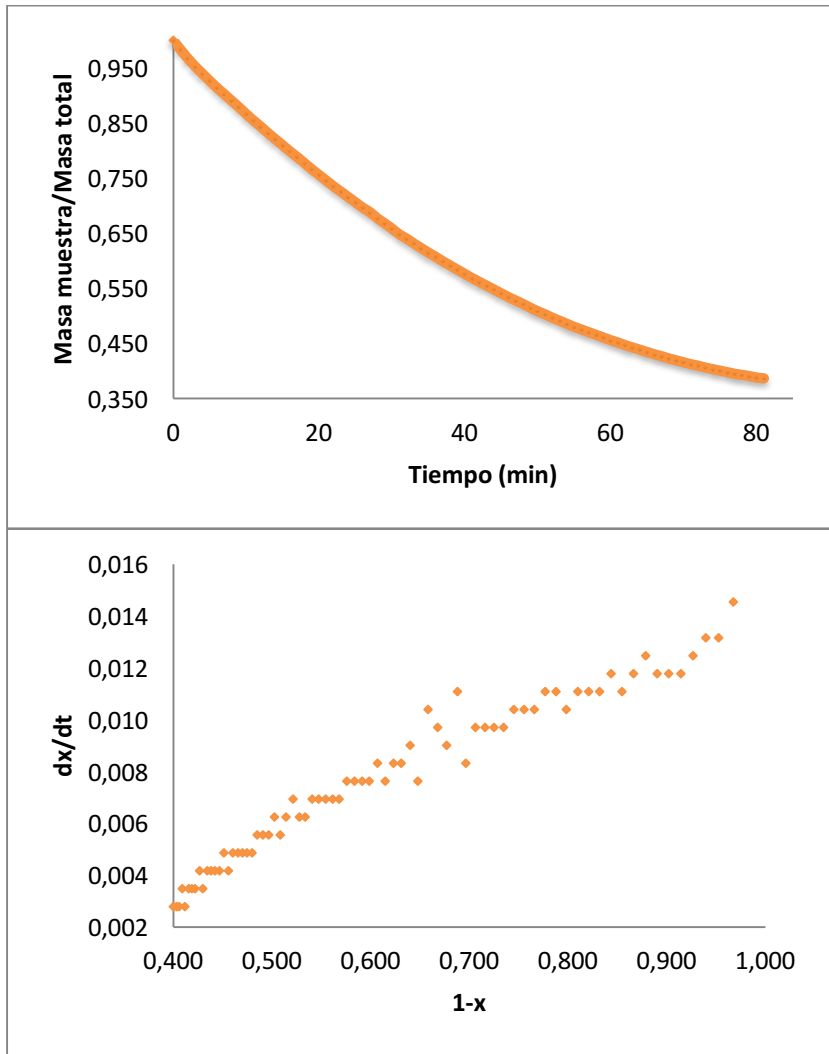


Figura 81. Curva de secado para la muestra 01-113-01-2018 (Zeolita A) en su forma cruda y diferencial.

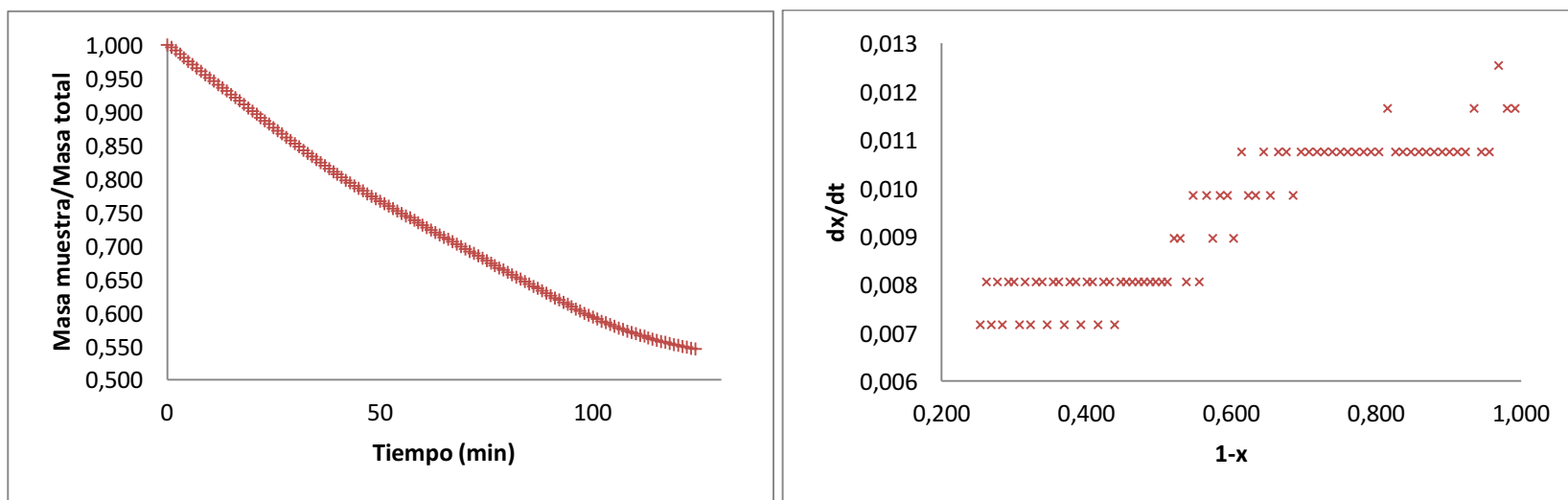


Figura 82. Curva de secado para la muestra 01-61-07-2014 (α -Alúmina) en su forma cruda y diferencia

ANEXO 7: Resultados de captura de amoniaco

Cuadro 27. Muestras seleccionadas para la prueba cualitativa de adsorción de amoníaco en piña.

Código de muestra	Tipo de muestra
01-81-01-2016	AlPO ₄ (Berlinita)
01-53-01-2014	AlPO ₄ -5 (Síntesis original)
01-141-02-2019	CoAlPO ₄ -31 (DAAI-1 300 °C)
01-138-02-2019	FeAlPO ₄ -5 (DAAI-1 1100 °C)
01-141-01-2019	CoAlPO ₄ -5 (DAAI-1 300 °C)
01-112-01-2018	AlPO ₄ (Berlinita)
01-115-01-2018	Zeolita A
01-98-01-2018	AlPO ₄ -5 (DAAI-1 1100 °C)
01-108-01-2018	AlPO ₄ -11 (DAAI-1 T. Amb)
01-108-02-2018	AlPO ₄ -11 (DAAI-1 300 °C)
01-111-02-2018	AlPO ₄ -11 (Síntesis original)
Blanco	NA

Cuadro 28. Resultados de la prueba cualitativa de adsorción de amoníaco realizada del 12 de noviembre 2018 al 14 de noviembre 2018.

Fecha	Código de muestra	Cantidad de mosquitos			
		24	31	46	54
		horas	horas	horas	horas
12/11/2018 - 14/11/2018	Blanco	3	5	22	8
	AlPO ₄ -11	6	5	7	5
	AlPO ₄ -5	8	6	22	12
	Berlinita	3	1	8	1
	Berlinita	11	7	9	2

	FeAlPO ₄ -5	3	3	12	3
	CoAlPO ₄ -5	4	5	13	13

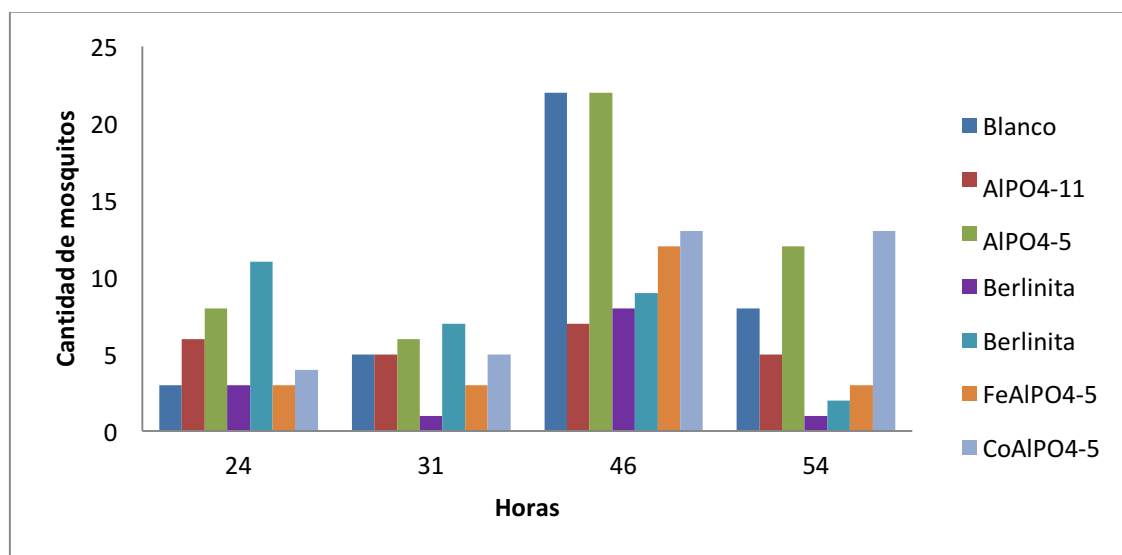


Figura 83. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 12 de noviembre 2018 al 14 de noviembre 2018.

Cuadro 29. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 09 de abril 2019 al 12 de abril 2019.

Fecha	Código de muestra	Cantidad de mosquitos			
		24	31	46	54
		horas	horas	horas	horas
09/04/2019 - 12/04/2019	Blanco	4	6	8	3
	AlPO ₄ -11	2	4	4	1
	AlPO ₄ -5	2	7	13	4
	Berlinita	4	3	4	1
	Berlinita	1	5	24	4
	FeAlPO ₄ -5	3	12	18	5
	CoAlPO ₄ -5	4	8	16	5

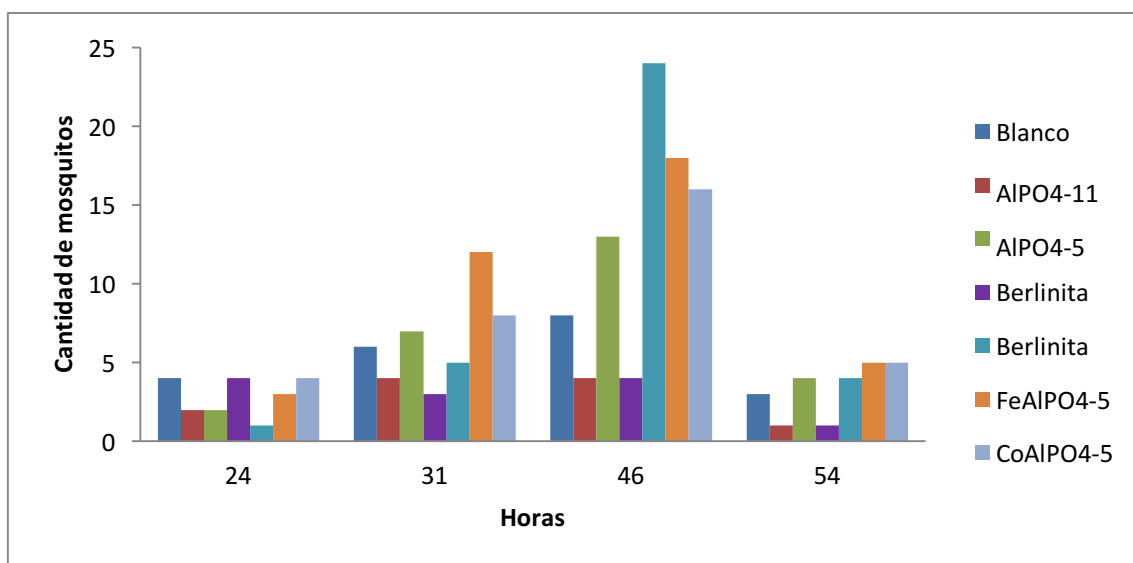


Figura 84. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 09 de abril 2019 al 12 de abril 2019.

Cuadro 30. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 15 de mayo 2019 al 17 de mayo 2019.

Fecha	Código de muestra	Cantidad de mosquitos			
		24	31	46	54
		horas	horas	horas	horas
15/05/2019 - 17/05/2019	Blanco	0	4	4	2
	AlPO ₄ -11	1	2	4	1
	AlPO ₄ -5	0	2	2	4
	Berlinita	0	1	1	1
	Berlinita	0	3	2	5
	FeAlPO ₄ -5	0	2	4	2
	CoAlPO ₄ -5	0	5	3	3
	Zeolita A	2	3	2	3

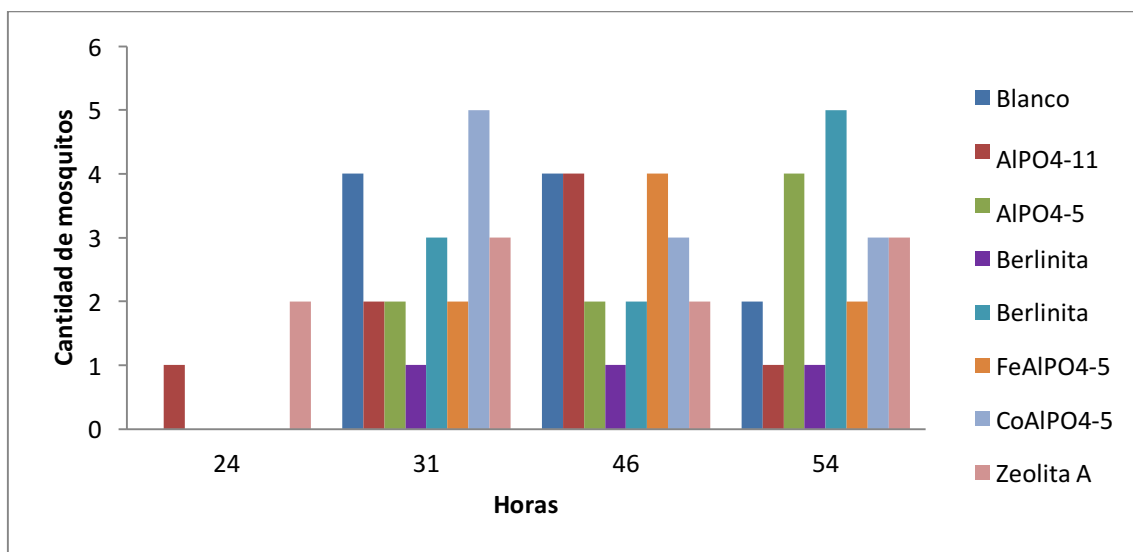


Figura 85. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 15 de mayo 2019 al 17 de mayo 2019.

Cuadro 31. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 17 de julio 2019 al 19 de julio 2019.

Mes del año	Código de muestra	Cantidad de mosquitos			
		24	31	46	54
		horas	horas	horas	horas
17/07/2019 - 19/07/2019	Blanco	3	6	7	5
	AlPO ₄ -11	5	7	3	5
	AlPO ₄ -5	7	5	8	8
	Berlinita	2	1	1	2
	Berlinita	6	5	6	6
	FeAlPO ₄ -5	5	7	6	6
	CoAlPO ₄ -5	6	7	5	8
	Zeolita A	7	6	6	7

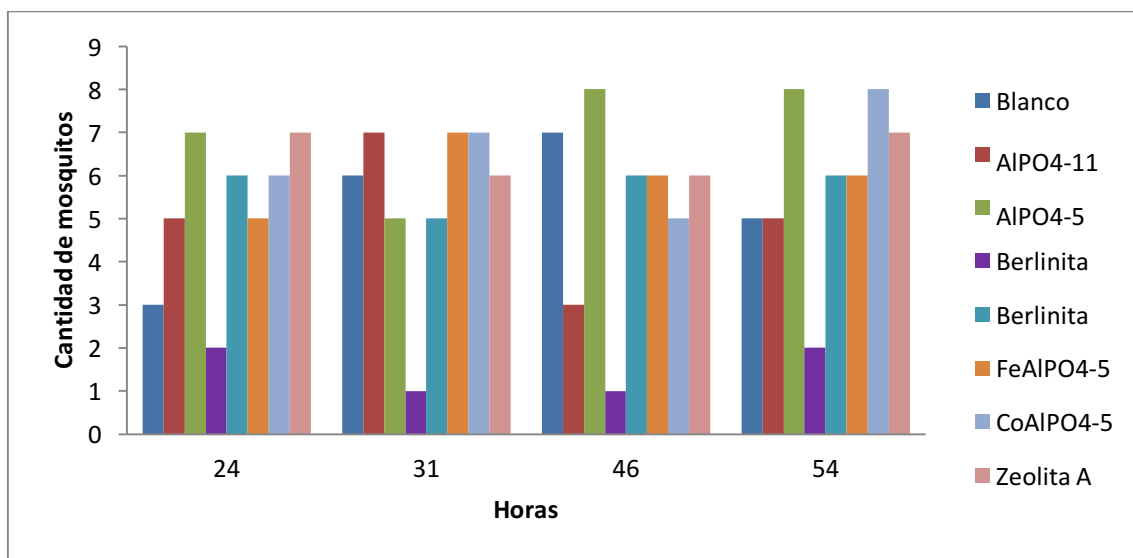


Figura 86. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 17 de julio 2019 al 19 de julio 2019.

Cuadro 32. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoniaco realizadas del 10 de setiembre 2019 al 12 de setiembre 2019

Fecha	Código de muestra	Cantidad de mosquitos			
		24	31	46	54
		horas	horas	horas	horas
10/09/2019 - 12/09/2019	Blanco	6	8	12	3
	AlPO ₄ -11	3	5	5	1
	AlPO ₄ -5	3	12	19	11
	Berlinita	9	4	4	0
	Berlinita	11	9	14	5
	FeAlPO ₄ -5	6	9	8	5
	CoAlPO ₄ -5	4	9	9	5
	Zeolita A	8	7	11	7

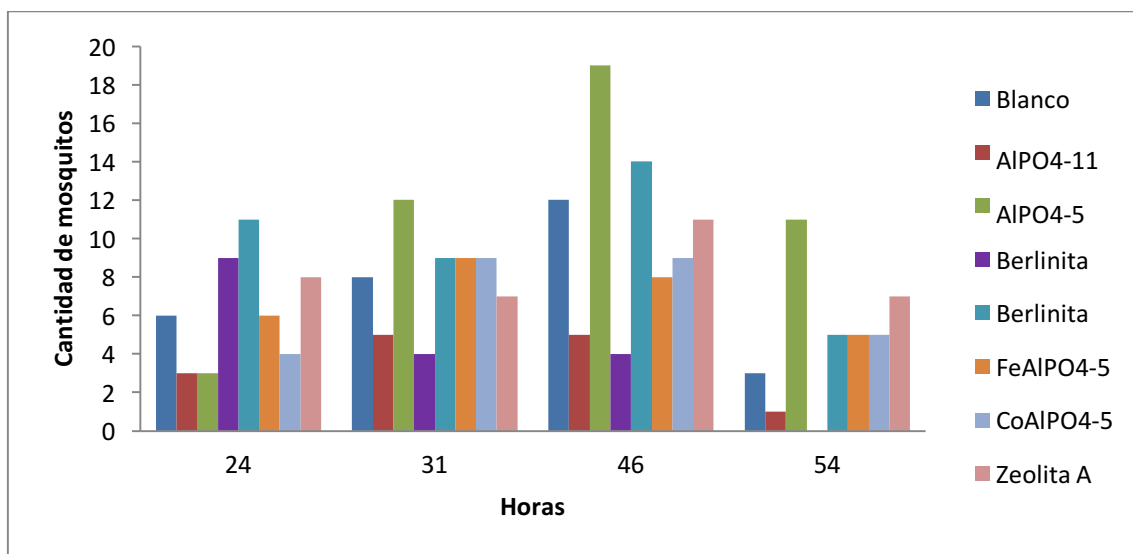


Figura 87. Resultados de las pruebas cualitativas de adsorción de amoníaco realizadas del 10 de setiembre 2019 al 12 de setiembre 2019